

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Departamento de Conservação e Restauro

A COR DOS TAPETES

Análise de materiais de tapetes persas dos séculos XVI e XVII

Por

Maria Vidal Valsassina Heitor

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para obtenção do grau de Mestre em Conservação e Restauro.

Orientação:

Doutora Maria João Melo (FCT-UNL)

Co-orientação:

Dra. Micaela Sousa (FCT-UNL)

Doutora Maria da Conceição Oliveira (IST-UTL)

Lisboa

2007

Sumário

No âmbito da exposição “O Tapete Oriental em Portugal”, foram analisados os materiais de um conjunto de 9 tapetes indo-persas dos séculos XVI e XVII dos Museus Nacionais de Arte Antiga (MNAA) e Machado de Castro (MNMC).

A identificação de fibras foi feita com recurso a microscopia óptica, tendo-se identificado lã no pêlo de todos os tapetes à excepção do tapete ‘Kashan’ do MNMC que faz parte de um grupo de 16 tapetes todos executados em seda (grupo dos *small silk Kashan*).

A análise dos corantes foi executada por Cromatografia Líquida de Alta Resolução com detecção por Vector de Diodos (HPLC-DAD) e, quando necessário, por Cromatografia Líquida de Alta Resolução com detecção por Espectrometria de Massa (HPLC-MS). Por HPLC-DAD foi testado o mais eficaz método suave de extracção do complexo corante-fibra, concluindo-se que é o que utiliza o ácido oxálico como agente quelante.

Foi identificado o uso de goma-laca nas amostras vermelhas dos tapetes indo-persas e de cochinhilha no tapete ‘Kashan’. Nas amostras azuis foi identificado índigo, não sendo suficiente para chegar à origem tintureira, mas confirmando a origem histórica dos tapetes. O amarelo dos tapetes indo-persas é à base de luteolina, o cromóforo amarelo mais estável, enquanto no tapete ‘Kashan’ foi identificado um padrão semelhante ao de vara-dourada (*Solidago virgaurea*). Nos tapetes indo-persas foi ainda identificada a presença de alizarina e do mesmo padrão de amarelo nas amostras de cor laranja.

Foram ainda feitas algumas colaborações no catálogo e na montagem da exposição, nomeadamente análises técnicas de certas peças e fixação de fragmentos a tecidos de suporte que serão exibidos na exposição.

Comunicações, publicações

Catálogo da exposição *O Tapete Oriental em Portugal*, Museu Nacional de Arte Antiga 2007.

Artigo científico escrito em parceria com Claude Andary e Pauline Guinot respeitante aos métodos de extracção.

Abstract

For the exhibition of “Oriental Carpets in Portugal, there was a set of 9 carpets, from the XVI’s and XVII’s century, property of Museu Nacional de Arte Antiga (MNAA) and Machado de Castro (MNNC), subject to material analysis.

Optic microscopy was the technic process to identify the fibres. Wool was identified in the pile of the carpets, with the exception of ‘Kashan’ carpet. This carpet, from MNNC, is part of a group of carpets made of silk (the *small silk Kashan* group).

Dye analysis were carried out by High Performance Liquid chromatography with diode array detector (HPLC-DAD). Due to some restrictions, some of the dye analysis were performed with High Performance Liquid Chromatography with Mass Spectrometry (HPLC-MS). Through HPLC-DAD we concluded that the oxalic acid’ chelant agent was the most efficient mild extraction process.

Lac dye was identified in all red samples from the indo-persian carpets while cochineal was identified in the *small silk Kashan*. In blue samples was identified indigo, not sufficient to know the source, but confirming the historical authenticity of the carpets. Yellow dye of the indo-persian carpets is based in luteolina, the most resistant dye, while in the *small silk Kashan* was identified some dye like the golden-rod (*Solidago virgaurea*). There was also identified alizarin in the orange samples, with the simultaneous presence of the same dye as in the yellow samples.

There were also done some collaborations in the catalogue and in the exhibition, namely technical analysis of some carpets and the biding of some fragments to a sustain fabric.

Communications, publications

Catalogue of the exhibition *O Tapete Oriental em Portugal*, Museu Nacional de Arte Antiga, 2007.

Paper with Claude Andary and Pauline Guinot dealing with extraction procedures.

Índice de matérias

| | |
|--|----|
| Sumário | 2 |
| Abstract | 3 |
| Índice de matérias | 4 |
| Índice de figuras | 5 |
| Índice de Tabelas | 6 |
| Resumo | 7 |
| A COR DOS TAPETES | 9 |
| INTRODUÇÃO | 9 |
| Os principais corantes da antiguidade | 10 |
| Premissas para investigação | 14 |
| Resultados e Discussão | 15 |
| 1. 'SMALL SILK KASHAN' (MNNC T744). | 16 |
| 2. TAPETE DE ÁRVORES E ANIMAIS (MNAATp 47) | 18 |
| 3. TAPETES 'INDO-PERSAS' (MNAATp 10, 15, 16, 28, 82 e 84 e MNNC 746) | 20 |
| CONCLUSÕES | 22 |
| BIBLIOGRAFIA | 24 |
| ANEXOS | 26 |
| I - CARACTERIZAÇÃO DOS TAPETES | 26 |
| II - MÉTODOS DE EXTRAÇÃO | 33 |
| III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 37 |
| IV - BIBLIOTECA DE CORANTES – HPLC-DAD | 41 |
| V – CARACTERIZAÇÃO DE COCHINILHAS | 48 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1. Molécula de antraquinona – base dos corantes vermelhos | 10 |
| Figura 2. Estrutura da alizarina (à esquerda) e da purpurina (à direita). | 10 |
| Figura 3. Estrutura de uma flavona (a preto). O grupo OH na posição 3 transforma a molécula num flavonol. | 12 |
| Figura 4. Cromatograma-tipo a 496 nm obtido para as amostras vermelhas do tapete 'Kashan' e estrutura do ácido carmínico, principal componente da cochinilha. | 16 |
| Figura 5. Cromatograma-tipo a 610 nm obtido para as amostras azuis dos tapetes e estrutura do índigo. | 17 |
| Figura 6. Cromatograma-tipo a 350 nm obtido para as amostras amarelas do tapete 'Kashan'. | 18 |
| Figura 7. Cromatograma-tipo a 366 nm obtido nas amostras castanhas do tapete 'Kashan' e estrutura do ácido elágico. | 18 |
| Figura 8. Cromatograma-tipo a 496 nm das amostras vermelhas do tapete dos animais. Identificação dos três ácidos lacáicos, A, B e C. | 19 |
| Figura 9. Cromatograma-tipo a 350 nm obtido para as amostras amarelas do tapete dos animais. | 19 |
| Figura 10. Cromatograma-tipo a 350 nm obtido para as amostras laranjas do tapete dos animais. | 20 |
| Figura 11. Sobreposição, a 496nm, dos cromatogramas obtidos da extracção de cochinilha com ácido fórmico (a vermelho) e ácido oxálico (a azul) e estrutura do composto maioritário, o ácido carmínico. | 35 |
| Figura 12. Sobreposição, a 496nm, dos cromatogramas obtidos da extracção de goma-laca com ácido fórmico (a vermelho) e ácido oxálico (a azul) e estrutura do composto maioritário, o ácido lacáico A. | 35 |
| Figura 13. Exemplo de fibras analisadas nos tapetes: lã (à esquerda), seda (ao centro) e algodão (à direita). | 39 |
| Figura 14. Gráfico de determinação da origem de cochinilhas, segundo [1]. | 50 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 – Os principais cromóforos nos insectos vermelhos..... | 11 |
| Tabela 2 – Alguns dos mais importantes cromóforos amarelos..... | 13 |
| Tabela 3. Média e desvio-padrão das áreas dos compostos identificados a 275 nm, segundo [18]. | 17 |
| Tabela 4: Valores médios do teor em ácidos lacáicos que caracterizam a laca, para o tapete dos animais e para os tapetes indo-persas. Os valores para as áreas (%) foram calculados com $\lambda_{\text{abs}} = 496 \text{ nm}$ | 21 |
| Tabela 5.Dados de HPLC-DAD da análise às amostras históricas obtidos a 496nm. | 34 |
| Tabela 6. Total de amostras analisadas por HPLC-DAD de cada tapete. | 37 |
| Tabela 7. Biblioteca de corantes vermelhos | 41 |
| Tabela 8. Biblioteca de corantes azuis | 44 |
| Tabela 9. Biblioteca de corantes amarelos | 44 |
| Tabela 10. Biblioteca de corantes castanhos | 47 |
| Tabela 11. Percentagem das áreas calculadas para os compostos presentes nas amostras de padrões, a 275 nm..... | 48 |
| Tabela 12. Percentagem dos compostos constituintes das cochinilhas de diversas origens [1,2]. | 49 |
| Tabela 13. Valor médio e desvio padrão das amostras do tapete ‘Kashan’..... | 51 |

Resumo

O presente texto corresponde ao capítulo 14 – “A cor dos tapetes” do Catálogo da Exposição “Tapetes Orientais em Portugal” em exibição no Museu Nacional de Arte Antiga entre os dias 31 de Julho e 18 de Novembro de 2007. Foram, porém, adicionados resultados que na altura da publicação do catálogo ainda não estavam disponíveis.

Será a primeira exposição que fará uma relação entre os tapetes representados em pinturas portuguesas dos séculos XVI e XVII e os tapetes importados por Portugal na mesma altura e que hoje se encontram nas colecções do Instituto dos Museus e Conservação (IMC).

Assim, foi no âmbito da exposição que surgiu a oportunidade de estudar os corantes de um conjunto de 8 tapetes de modo a verificar a possibilidade de os organizar por centros de produção, pela determinação do local de origem das espécies tintureiras e ainda obter elementos que permitam uma melhor datação dos mesmos, a juntar aos estudos de história de arte. Foram analisados os tapetes indo-persas do Museu Nacional de Arte Antiga inventariados com os números 10, 15, 16, 28, 82 e 84, o tapete de árvores e animais, também do MNAA, número 47, e o pequeno tapete de seda do tipo ‘Kashan’ (*small silk Kashan*) do Museu Nacional de Arte Antiga inventariado com o número 744.

Este trabalho é “inovador” na medida em que é a primeira vez que se faz a caracterização dos corantes de tapetes indo-persas da colecção do IMC por um método de extracção suave, que permite caracterizar de modo mais exaustivo a fonte tintureira empregue no tingimento. Depois de uma parte inicial de optimização dos métodos de extracção dos corantes das fibras, que será alvo de uma publicação científica em parceria com Pauline Guinot e Claude Andary, passou-se à análise por Cromatografia Líquida de Alta Resolução com detector por vector de diodos (HPLC-DAD) das amostras recolhidas – vermelhas, azuis, amarelas, verdes e laranjas da cercadura e do campo de cada tapete, três de cada tonalidade para permitir um tratamento estatístico das análises. Nos casos em que não foi possível identificar o corante por HPLC-DAD, foi feita uma análise por Cromatografia Líquida com Espectrometria de Massa (LC-MS).

Os resultados obtidos das análises efectuadas aos tapetes indo-persas e ao tapete de árvores e animais foram bastante homogéneos, tendo sido identificados o mesmo tipo de corantes para todos os tapetes – os mais estáveis e de melhor qualidade pelo que os tapetes analisados são os que estão em melhor estado de conservação. No tapete ‘Kashan’ foram identificados corantes diferentes dos que foram

identificados nos tapetes indo-persas, ou porque este é em seda (os outros são em lã de ovelha) e os corantes que melhor se fixam às fibras são outros, ou porque o centro de produção é outro e utilizavam-se diferentes materiais, ou porque o tapete é de melhor qualidade (feito por encomenda e/ou numa oficina da corte) e então também os corantes são de melhor qualidade.

Foi também no âmbito da exposição que foi feita uma colaboração no Departamento de Têxteis da Divisão de Conservação do IMC onde se fixaram vários fragmentos de tapetes indianos e indo-persas do MNAA a tecidos de suporte que serão expostos na exposição. Ao Departamento de Têxteis quero deixar o meu agradecimento.

A COR DOS TAPETES

Maria Heitor, Micaela Sousa, Maria João Melo¹
com Jessica Hallett e Maria da Conceição Oliveira

INTRODUÇÃO

Fixar uma cor a uma fibra natural, seja ela lã, seda, algodão ou linho, é algo que o homem faz desde uma antiguidade remota. Por exemplo, existem registos escritos da civilização egípcia para obtenção de vermelhos e púrpuras. Todavia, o tingimento de uma fibra natural de vermelho, azul, amarelo ou púrpura era tarefa complexa e morosa, que exigia mestria e conhecimento. Existiam procedimentos comuns e obrigatórios, mas havia igualmente muitos truques e segredos. A cor é obtida por um composto químico, denominado cromóforo, aquele que possui cor. Para ser utilizado como corante têxtil, o cromóforo tem de permitir que a cor obtida se fixe de uma forma duradoura, permanecendo estável à acção da luz e das lavagens. Antes dos químicos no século XIX inventarem e criarem as mil e uma cores do nosso presente, o homem utilizava corantes naturais para tingir [1,2]. Os mais famosos, e mais utilizados, contam-se pelos dedos de uma mão!

As cores estáveis, que resistem ao passar de séculos, quando não de milénios, são cores escondidas, na raiz de uma planta, na carapaça de um insecto ou na glândula de um búbio. As belíssimas cores com que a natureza nos encanta todos os dias, o verde de um prado, o vermelho de uma papoila ou cereja, o violeta de uma malva ou de uma uva, o azul de uma centáurea; todo esse encanto não serve para tingir de forma duradoura. Muitas destas cores, se o tentássemos, escapar-se-iam por entre os dedos! Todavia, os nossos antepassados souberam descobrir as que ficam para a eternidade e desenvolveram, ao longo de muitos séculos, truques e segredos para as fixar de uma forma magnífica a um tecido. As fontes tintureiras utilizadas nesse tempo, até ao século XIX, foram de origem

¹ No Museu Nacional de Arte Antiga, um especial agradecimento à Arquitecta Teresa Pacheco Pereira, conservadora do Departamento de Têxteis e à directora Dalila Rodrigues. Agradecemos também a Pedro Redol, director do Museu Nacional Machado de Castro, pelo seu apoio exigente, desafios colocados e discussões estimulantes. Queremos também agradecer ao Professor Carlos Borges (FC-UL) pelo acesso ao LC-MS e apoio amigo. Agradecemos ainda à Eva Armindo pelos resultados da análise do tapete persa MNMC 746. Finalmente agradecemos Claude Andary, da tribo *DHA*, por partilhar o seu conhecimento connosco.

natural – vegetal ou animal como acima se descreveu e fixas ao suporte têxtil com o auxílio de mordentes, com excepção do índigo que precipita nas fibras através de uma reacção de oxidação-redução. Designam-se estes corantes que não necessitam de um mordente para se fixar à fibra, de corantes de tina. Por sua vez, um mordente cumpre a função de intermediário entre a fibra têxtil e o corante, fixando este último de forma permanente. Exemplos de mordentes, utilizados no passado, são os sais de alumínio, ferro, cobre, estanho, entre outros [2].

Os principais corantes da antiguidade

Os vermelhos que encontraremos nos tapetes persas estudados, serão sempre baseados na molécula de antraquinona, figura 1. Os substituintes desta antraquinona produzem os vermelhos mais estáveis à luz, que melhor resistirão ao passar do tempo [1,2].

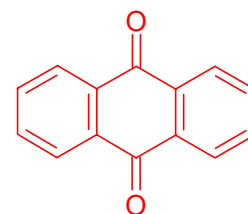


Figura 1. Molécula de antraquinona – base dos corantes vermelhos.

Na Europa, até ao século xv, a maioria destes vermelhos era obtido a partir das raízes de plantas da família das *Rubiaceas*, e cujos cromóforos principais são a alizarina e a purpurina [3], figura 5. Na Pérsia e na Índia outras fontes tintureiras foram utilizadas para os vermelhos, não de origem vegetal, mas animal, tabela 1. Estes animais eram pequenos parasitas criados regionalmente ou importados.

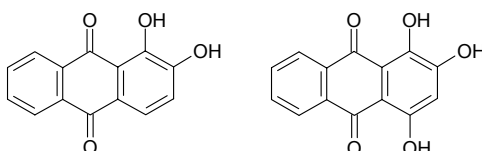


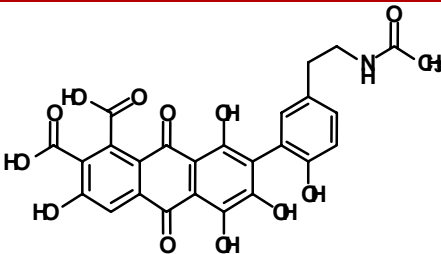

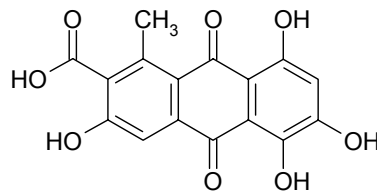

Figura 2. Estrutura da alizarina (à esquerda) e da purpurina (à direita).

Vermelhos importantes como os ácidos lacaicos, quermésico e carmínico, tabela 1, eram obtidos a partir dos insectos parasitas laca, quermes e cochinhilhas, respectivamente [1-7]. No caso dos insectos do género *Lakshadia*, como os pertencentes à espécie *Kerria lacca*, a fêmea produz uma resina de cor vermelha de onde são extraídos um corante e uma resina, a goma-laca. Actualmente esta resina é utilizada, por exemplo, em mobiliário ou instrumentos musicais. Para além da *Kerria lacca*, outras espécies da mesma família foram exploradas como fonte de vermelhos, nomeadamente a *Laccifer lacca*, *Carteria lacca* e *Tachardia lacca*.

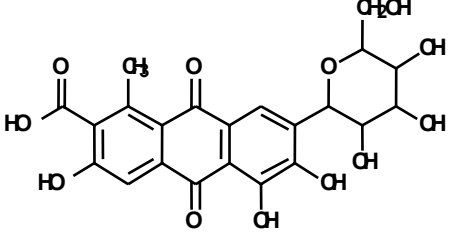

Quer na cochinha americana (*Dactilopius coccus*), quer no quermes (*Kermes vermilio*), a fonte de vermelho são os ovos que a fêmea produz, e como tal existem épocas de "colheita", as quais correspondem à fase em que os ovos se encontram mais desenvolvidos, com o parasita no seu interior. De entre estes parasitas o mais antigo é o *Kermes vermilio*², o qual também existia na Europa “mais brilhante que a garança e mais resistente que a cochinha” [3], sendo descrito tanto por Theophrastus como Plínio.

Pertencendo ainda ao mesmo género de parasitas responsáveis pela cor vermelha, temos outros *Porphyrophora* como a cochinha da Polónia (*P. polonica*) e da Arménia (*P. hamelii*). Todos estes insectos do vermelho utilizados na arte do tingimento serão em parte substituídos pela cochinha da América (*Dactilopius coccus*), a qual foi introduzida na Europa a partir do século XVI pelos espanhóis [6]. Não porque o princípio corante seja diferente, pois o cromóforo principal de todas estas cochinhas é o ácido carmínico, mas porque são muito mais ricas em corante [1-4]. Existem cerca de 15-20% de corante em peso de animal seco para a cochinha americana *versus* 0.8% e 0.6% para a da arménia e polónia, respectivamente [1b].

Tabela 1 – Os principais cromóforos nos insectos vermelhos.

| | | |
|-----------|---|---|
| Goma-laca |  |  |
| Quermes |  |  |

² Conta-se que a origem da palavra vermelho deriva destes pequenos vermes, *vermiculum*

| | | |
|---|---|---|
| <p>Cochinilha da América, Arménia e Polónia</p> |  |  |
|---|---|---|

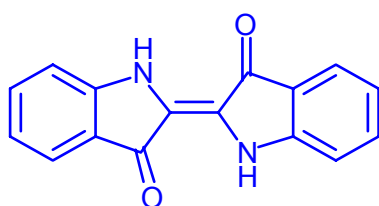


Figura 2: Índigo.

No estado actual dos conhecimentos, **os azuis** contêm pouca informação sobre a fonte tintureira, todavia a presença de índigo, figura 2, é necessária para confirmar a autenticidade histórica do tapete (a sua ausência indica que, muito provavelmente, o azul foi obtido com um corante sintético do séc. xx). Ainda que existam dezenas de fontes tintureiras utilizadas no tingimento de índigo, não é possível a detecção de marcadores característicos das diversas plantas. Isto deve-se ao facto de, nos tingimentos baseados no índigo, apenas este ser capturado nas fibras. No entanto, é muito provável que se tivesse utilizado no tingimento do azul uma espécie local, *Indigofera tinctoria* L., uma vez que o anil da Pérsia já no século XI era famoso e importado para a Espanha muçulmana [7].

Para os amarelos, ao contrário do que aconteceu com os vermelhos e azuis, as fontes tintureiras foram muito diversificadas, tabela 2, e nem todas se encontram documentadas e classificadas. Ou seja, houve conhecimento que se perdeu, e haverá por aí muitas plantas, aparentemente inúteis, que no passado poderão ter sido utilizadas como fonte para tingir de amarelo. Na literatura, os amarelos são considerados corantes menos estáveis [4] do que os azuis ou vermelhos, sendo provável que a sua cor se altere com o passar do tempo. Abordaremos apenas as fontes tintureiras que se baseiam em flavonas e, nessa grande família, iremos dividi-las naquelas que apresentam ou não um grupo hidroxilo na posição 3, figura 3, também conhecido como flavonol [8].

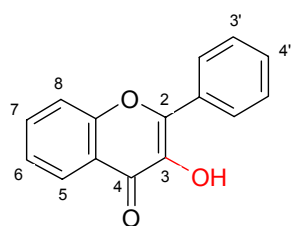


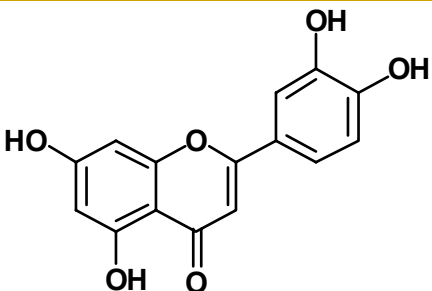

Figura 3. Estrutura de uma flavona (a preto). O grupo OH na posição 3 transforma a molécula num flavonol.

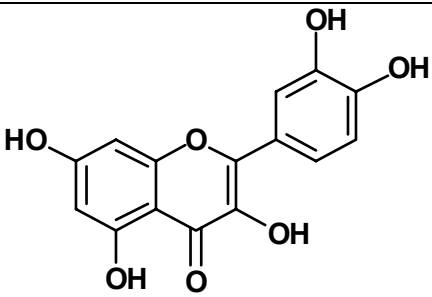

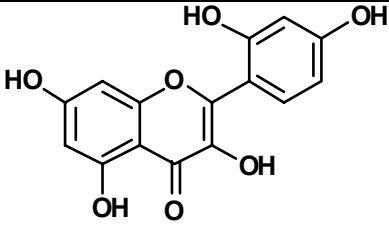

Ao primeiro grupo pertencem cromóforos como a apigenina e a luteolina, as quais aparecem nas plantas normalmente numa forma glucosilada, ou seja, com substituintes açúcar em várias posições da molécula. A luteolina e os seus substituintes glucosilados são considerados os amarelos mais estáveis, e assim os melhores corantes a serem usados num tingimento; uma das fontes tintureiras mais importantes deste grupo foi a *Reseda luteola*, de nome comum lírio-dos-tintureiros (*weld* em inglês, *arzica* em italiano e *gaude* em francês), tabela 2.

No segundo grupo encontramos alguns dos flavonóides mais conhecidos pelas suas propriedades anti-oxidantes, como a quercitina, o quercemferol ou a ramnetina, tabela 2, e ainda, a morina, a mirecitina, a fisetina, só para citar alguns exemplos. Estes amarelos podem ser obtidos a partir de fontes tintureiras famosas como as bagas persas e de Avinhão (*Rhamnus spp.*), a árvore-do-fumo (*Cotinus coggygria*) e a vara-dourada (*Solidago virgaurea*) [1,4,9-12]. Mas, como referido anteriormente, os corantes amarelos podem ser obtidos a partir de plantas comuns como as cascas de cebola ou de uma infinidade de plantas existentes numa fauna local, nomeadamente a serratula (*Serratula tinctoria*), giesta (*Genista tinctoria*), margarida (*Chrysanthemum spp*), camomila (*Anthemis tinctoria* L.), trovisco (*Daphne gnidium*), etc. [9].

Os verdes e laranjas eram obtidos através de dois tingimentos sucessivos, com azul e amarelo para os verdes, e vermelho e amarelo para os laranjas (ou vice-versa, em que o amarelo é seguido de vermelho).

Tabela 2 – Alguns dos mais importantes cromóforos amarelos.

| | | |
|--|--|--|
| <p>Lírio-dos-tintureiros (<i>Reseda luteola</i>)</p> |  <p>Luteolina 5,7, 3',4'-OH-flavona</p> |  <p>[1]</p> |
|--|--|--|

| | | |
|--|--|--|
| <p>Bagas persas (<i>Rhamnus spp.</i>)</p> |  <p>Quercitina 3, 5, 7, 3', 4'-OH-flavona</p> |  <p>[9]</p> |
| <p>Old fustic (<i>Maclura tinctoria</i>)</p> |  <p>Morina 3, 5, 7, 2', 4'-OH-flavona</p> |  |

Premissas para investigação

Existem poucos estudos sobre os corantes utilizados em tapetes produzidos no mundo islâmico [13], e mais raros ainda são os estudos de colecções portuguesas [14]. Contudo, o aprofundamento do conhecimento acerca da natureza dos materiais utilizados, a forma como foram obtidos, conjuntamente com as características da estrutura de tecelagem, pormenores de acabamento, entre outros, irão contribuir para a obtenção de uma verdadeira impressão digital dos tapetes [13]. A partir destes dados será então possível, por exemplo, encontrar e confirmar datas de concepção dos tapetes, rotas de comércio, centros de produção de tapetes, entre outros. Aliás, um exame atento tendo em conta todos estes parâmetros poderá permitir agrupar os tapetes com características materiais e formais semelhantes e em alguns casos atribuir estes grupos a centros de produção específicos. Por exemplo, nos corantes vermelhos a utilização de garança só foi encontrada em tapetes indianos; por sua vez, a presença de cochinhilha só foi confirmada em peças persas de tipo 'Kashan' [13]. Os amarelos, por serem produzidos localmente podem fornecer pistas importantes relativamente aos centros de produção, sendo fundamental a caracterização dos mesmos, e se possível a determinação da fonte tintureira [1,4,9,14].

Na última década, o desenvolvimento de métodos de micro-análise possibilitou a análise e caracterização sistemática das fontes tintureiras utilizadas no tingimento de têxteis antigos. De uma forma

geral, os cromóforos são “extraídos num solvente, separados com um método cromatográfico e detectados com técnicas espectroscópicas, muitas vezes baseadas numa comparação com amostras referência” [4]. Assim, é possível a caracterização dos corantes por HPLC-DAD (cromatografia líquida de alta resolução com detecção por vector de diodos) em amostras de fios têxteis com 0,2 mg. No caso de compostos desconhecidos, ou seja para os quais não haja uma amostra de referência, uma análise por LC-MS (cromatografia líquida de alta resolução com detecção por espectrometria de massa) pode permitir obter a informação necessária para uma completa caracterização. Por outro lado, tem-se revelado crucial o desenvolvimento recente [15,16] de métodos de extracção suaves os quais permitem manter toda a informação sobre os cromóforos – Anexo II. Deste modo o intervalo de detecção de compostos marcadores que revelarão qual a espécie tintureira utilizada é consideravelmente maior.

Neste trabalho, será apresentado o estudo da cor, de um conjunto de 8 tapetes indo-persas e 1 tapete do tipo ‘Kashan’, utilizando a técnica de HPLC-DAD. Para além disso, sempre que necessário, foi utilizada a técnica de LC-MS, nomeadamente para a análise dos compostos vestigiais que permitem chegar às fontes tintureiras, como no caso dos amarelos. A caracterização e quantificação de mordentes foram efectuadas por ICP-AES (plasma de acoplamento induzido com detecção por espectrometria de emissão atómica). Para mais pormenores consultar o Anexo III – Parte Experimental.

Resultados e Discussão

Nesta secção são apresentados e discutidos os resultados obtidos da análise dos corantes de 6 tapetes indo-persas do século XVII em lã provenientes do Museu Nacional de Arte Antiga (inventário número 10, 15, 16, 28, 82 e 84) e um do Museu Nacional Machado de Castro (inventário número 746) [17]. Foi também analisado o tapete de árvores e animais do MNAA (Tp 47) e o tapete de seda do tipo ‘Kashan’ do MNMC (T744). Foram extraídas e caracterizadas um total de 51 amostras vermelhas, 63 azuis, 27 amarelas e 12 laranjas. Para mais detalhes acerca dos tapetes e da amostragem ver Anexo III – Parte Experimental.

1. 'SMALL SILK KASHAN' (MNMC T744).

1.1. Corantes vermelhos

Foram analisadas 4 amostras por HPLC-DAD e em todas foi identificado o ácido carmínico como corante maioritário (82-93%, se calcularmos a percentagem relativa à área total obtida para leitura do cromatograma a 496 nm, figura 4 e tabela 3, e 96-97%, se considerarmos apenas os compostos referidos normalmente na literatura) e o ácido quermésico foi detectado em quantidades vestigiais (inferiores a 1%). Considerando o trabalho de Wouters e Verhecken [18], onde é descrito que para a cochinha *P. hamelii* e *Dactylopius coccus* existe cerca de 94-98% de ácido carmínico, ambas as espécies poderão ter sido usadas como fonte do corante vermelho. Pelo contrário, a utilização da cochinha *Porphyrophora polonica* para obtenção da cor vermelha não é provável uma vez que neste insecto o ácido carmínico contribui apenas com 62-88% e pode existir mais de 30% de ácido quermésico [3]. É de salientar que após as primeiras décadas do séc. XVI a cochinha americana competirá com os vermelhos que até aí tinham dominado os mercados europeus e do Oriente, os quais eram obtidos a partir do quermes, da laca, da garança e da cochinha polaca. Esta será considerada um corante de luxo e como tal perfeitamente adequado ao mercado persa e aos seus tapetes, sendo conhecido que existiam rotas comerciais que permitiam a sua distribuição em qualquer canto do mundo [3]. Assim, ainda que a fonte mais provável, em termos geográficos, seja a *P. hamelii*, a possibilidade do tinto ter sido obtido a partir da cochinha americana, *D. coccus*, não pode ser excluída. No anexo V está a caracterização de cochilhas efectuada por HPLC-DAD a amostras de diversas proveniências, realizada com o intuito de determinar a espécie utilizada no tapete.

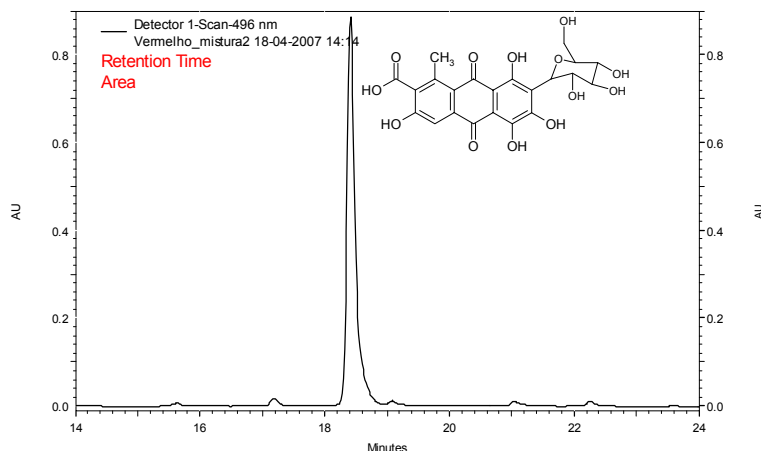


Figura 4. Cromatograma-tipo a 496 nm obtido para as amostras vermelhas do tapete 'Kashan' e estrutura do ácido carmínico, principal componente da cochinha.

Tabela 3. Média e desvio-padrão das áreas dos compostos identificados a 275 nm, segundo [18].

| Amostras do tapete | dcII | ác carm | dcIII | dcIV | dcVII | ac fk | ac k |
|--------------------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|------|
| Média | 0,29 | 95,75 | 0,98 | 0,86 | 1,23 | 0,90 | |
| Desvio padrão | 0,180 | 0,830 | 0,270 | 0,470 | 0,270 | 0,380 | |

1.1.1. Mordentes

Foi identificado por ICP-AES o alumínio Al^{3+} como o mordente responsável pela ligação entre as fibras e o corante, numa concentração de 4,4 mg de mordente / g fibra.

1.2. Corantes azuis

Foram analisadas por HPLC-DAD 6 amostras azuis de diferentes tonalidades, 3 claras e 3 escuras. Em todas foi identificado o índigo como o corante responsável pela cor azul, figura 5.

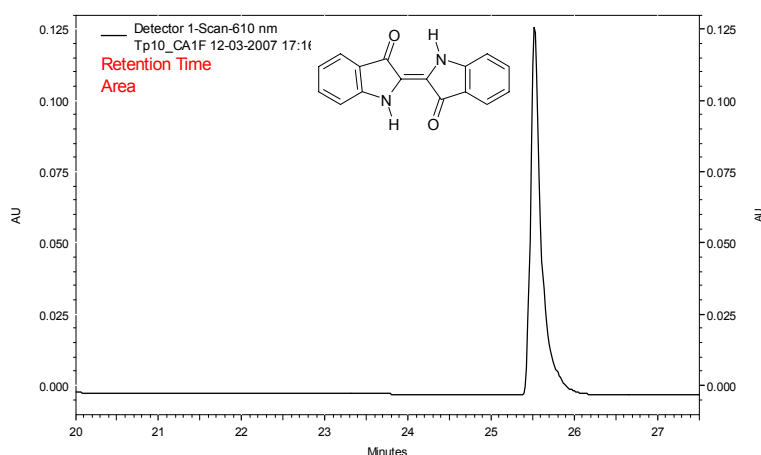
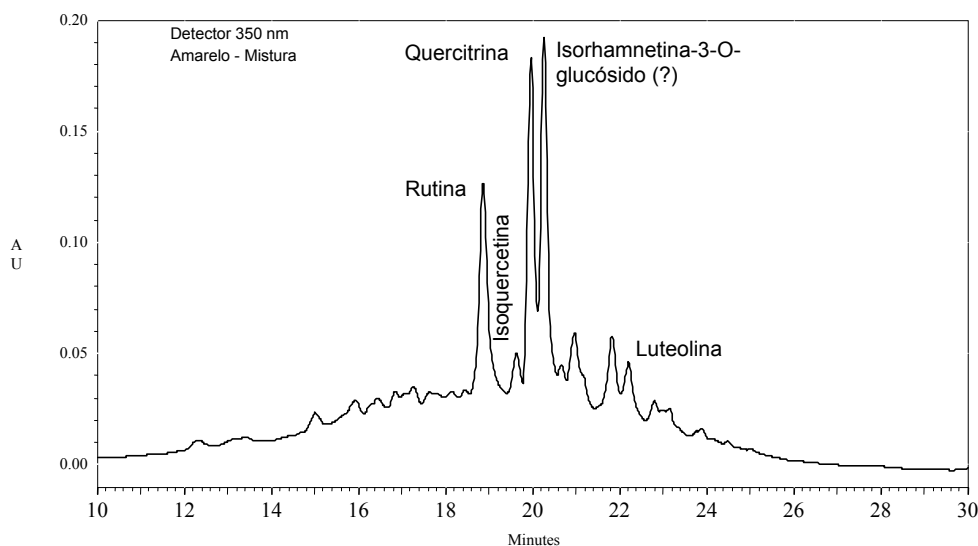


Figura 5. Cromatograma-tipo a 610 nm obtido para as amostras azuis dos tapetes e estrutura do índigo.

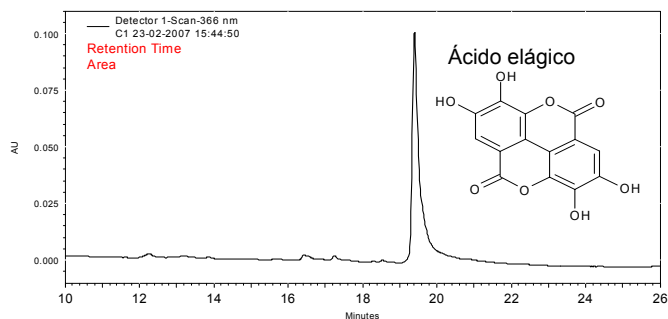
1.3. Corantes amarelos

Foram analisadas por HPLC-DAD e LC-MS oito amostras amarelas que são constituídas por três cromóforos maioritários. Por recurso à biblioteca de corantes (Anexo IV) e por co-injecção com os padrões, concluiu-se que um deles é a rutina e outro a quercetrina. Sabe-se também que a luteolina está presente, embora em menor percentagem (< 5%). Por LC-MS procurou caracterizar-se o terceiro cromóforo maioritário que deverá corresponder à (iso)ramnetina-3-O-glucósido [19,20]. Os dados obtidos permitem excluir uma fonte tintureira como o lírio-dos-tintureiros ou espécies semelhantes, e permitem considerar espécies tintureiras como a vara-dourada (*Solidago virgaurea* L.).



1.4. Corantes castanhos

Foram analisadas três amostras por HPLC-DAD e identificado o ácido elágico, um tanino como os que estão presentes no chá, como responsável pela cor castanha das amostras.



2. TAPETE DE ÁRVORES E ANIMAIS (MNAA Tp 47)

2.1. Corantes vermelhos

Foram analisadas 7 amostras vermelhas por HPLC-DAD, tendo-se obtido em todas um cromatograma constituído pelos ácidos lacaicos A, B e C, figura 8 e tabela 3, resultante da utilização de laca; ou seja, a fonte tintureira terá sido um insecto *Lakshadia*, como por exemplo *Laccifer lacca*.

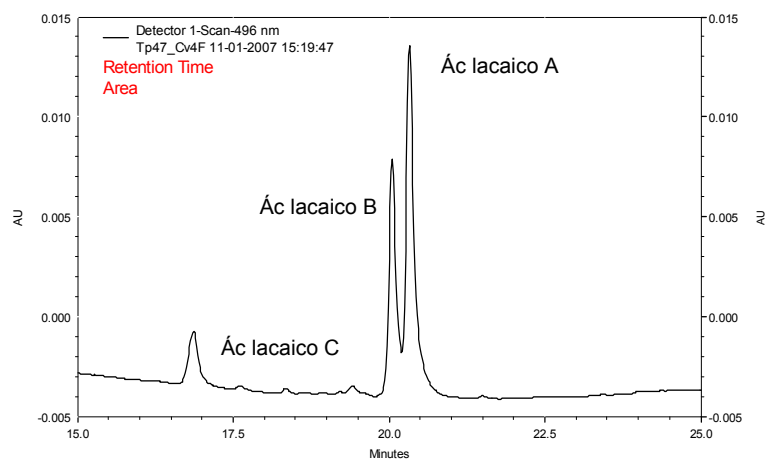


Figura 8. Cromatograma-tipo a 496 nm das amostras vermelhas do tapete dos animais. Identificação dos três ácidos lacaicos, A, B e C.

2.2. Corantes azuis

O índigo foi o cromóforo identificado responsável pela cor das 5 amostras analisadas por HPLC-DAD, figura 5.

2.3. Corantes amarelos

Foram analisadas 5 amostras amarelas e 9 verdes (apenas em relação à sua componente amarela) e em todas as amostras analisadas pelo método de extracção suave foi detectado, por HPLC-DAD e LC-MS, como cromóforo principal luteolina-7-O-Gl (70%). Identificou-se ainda luteolina (3%) e apigenina (<1%). Este padrão indica o uso de *Reseda luteola* ou de outra planta local como fonte tintureira.

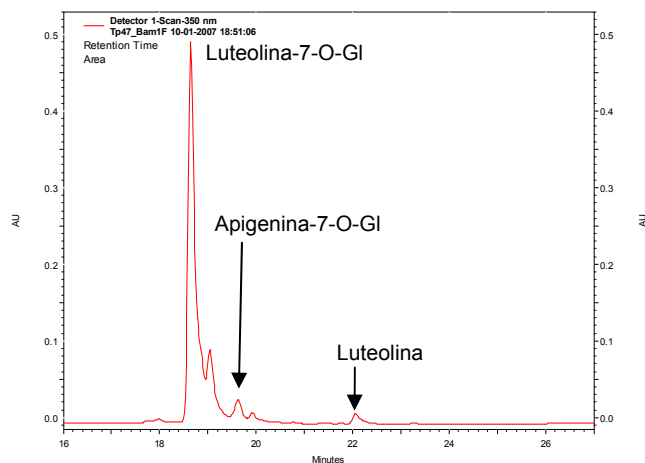


Figura 9. Cromatograma-tipo a 350 nm obtido para as amostras amarelas do tapete dos animais.

2.4. Corantes laranja

Nas 9 amostras laranjas, analisadas por HPLC-DAD e LC-MS verificou-se que o amarelo existe em maior percentagem do que o tinto vermelho. Foram identificados os cromóforos luteolina-7-O-Gl (amarelo) e alizarina (vermelho), em percentagens relativas que variam de amostra para amostra. Deste modo, não é possível indicar um valor médio para a composição da cor laranja.

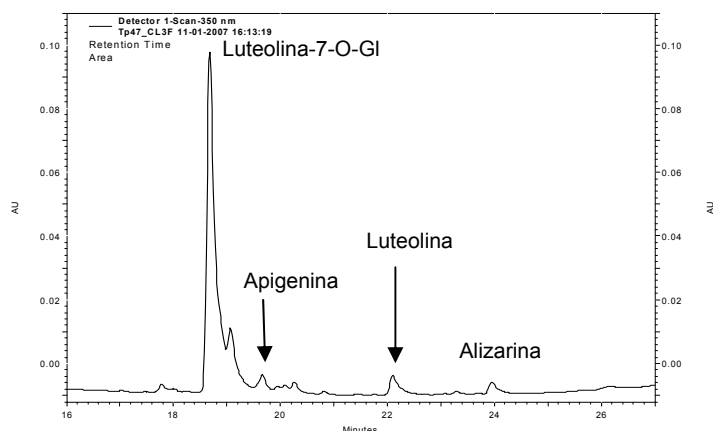


Figura 10. Cromatograma-tipo a 350 nm obtido para as amostras laranjas do tapete dos animais.

2.5. Corantes rosas e roxos

Nas duas amostras rosas e nas três roxas analisadas por HPLC-DAD foram identificados os três ácidos lacáicos, figura 8, característicos de um tingimento com goma-laca, variando as condições dos banhos de tingimento. As amostras roxas podem ter sido alcançadas com pH do banho de tingimento básico ($\text{pH} > 7$), enquanto as amostras rosas poderão ter sido obtidas com maior quantidade de alúmen [21,22]. De futuro poder-se-iam fazer análises aos mordentes por ICP-AES a estas amostras para confirmação.

3. TAPETES 'INDO-PERSAS' (MNAA Tp 10, 15, 16, 28, 82 e 84 e MNMC 746)

3.1. Corantes vermelhos

Nas 38 amostras analisadas por HPLC-DAD obteve-se um cromatograma constituído pelos ácidos lacáicos A, B e C, figura 8 e tabela 3, resultante da utilização de laca; ou seja, a fonte tintureira terá sido um insecto *Lakshadia*, como por exemplo *Laccifer lacca*.

Tabela 4: Valores médios do teor em ácidos lacaicos que caracterizam a laca, para o tapete dos animais e para os tapetes indo-persas. Os valores para as áreas (%) foram calculados com $\lambda_{\text{abs}} = 496 \text{ nm}$.

| Ácidos lacaicos | t_R , min | Valores médios, % |
|-----------------|-------------|-------------------|
| Ácido lacaico A | 20.0 | 55±4 |
| Ácido lacaico B | 19.7 | 33±3 |
| Ácido lacaico C | 16.4 | 10±5 |

3.2. Corantes azuis

Foram analisadas 43 amostras azuis por HPLC-DAD onde se identificou o índigo como o responsável pela cor azul, figura 5.

3.3. Corantes amarelos

Nas 12 amostras analisadas por HPLC-DAD, figura 11, e LC-MS extraídas pelo método suave de extracção (ver anexo II – teste da eficácia dos métodos de extracção) é detectado como cromóforo principal a luteolina-7-O-Gl. Numa das melhores análises temos 88% de luteolina-7-O-Gl e 10% apigenina. Assim, teremos como fonte tintureira a *Reseda luteola* (ou uma espécie que apresente um padrão de luteolina-7-O-Gl, luteolina e apigenina com uma distribuição semelhante à obtida, de que não há referência na literatura³).

3.4. Corantes laranja

Foram analisadas 6 amostras laranjas por HPLC-DAD, figura 10, tendo-se verificado que foi utilizada uma maior quantidade do corante amarelo relativamente ao corante vermelho, com cerca de 65-70 % de luteolina-7-O-Gl e 1-5% de alizarina respectivamente. A fonte tintureira para o corante amarelo será possivelmente a *Reseda luteola* como já acima referido, enquanto que nos vermelhos temos um

³ É de salientar que o método de extracção do corante da fibra utilizado é extremamente suave e muito recente [15,16], ao contrário dos métodos de extracção usuais que são muito agressivos. Estes hidrolisam a maior parte dos açúcares, especialmente nos corantes amarelos, originando uma perda de informação relativamente aos cromóforos principais e secundários das fontes tintureiras. Deste modo além de não existirem bibliotecas publicadas com os cromóforos não hidrolisados, supõe-se que as fontes tintureiras utilizadas no tingimento são em maior número do que as documentadas actualmente.

corante de origem vegetal, da família da garança. Em três amostras do tapete indo-persa do MNMC (T746) foram utilizadas as mesmas fontes tintureiras, mas em proporções contrárias, ou seja, existe uma maior quantidade de vermelho (70-90% de alizarina) do que amarelo (< 7% de luteolina).

3.5. Mordente

Neste grupo de tapetes, a quantificação dos mordentes foi efectuada para os vermelhos, amarelos e laranjas, no tapete com medalhão (MNMC T746). O ião alumínio, Al^{3+} , foi identificado como o mordente responsável pela fixação do corante às fibras numa concentração de 5-20 mg mordente / g fibra. Este tapete distingue-se dos restantes por possuir fios metálicos nos motivos do campo central e da barra lateral. Os fios metálicos são compostos por uma lâmina de prata (dourada nas duas faces) a envolver uma alma de seda amarela. Os estudos de história, técnicas e materiais, bem como o trabalho de conservação e restauro serão apresentados numa publicação futura [17].

CONCLUSÕES

Se excluirmos o tapete 'Kashan' em seda, nos vermelhos analisados, o corante utilizado foi sempre a laca, sendo possível atribuir a fonte tintureira ao insecto laca, *Lakshadia* spp, possivelmente *Laccifer lacca*. Nos azuis confirma-se sempre a presença de índigo. Nos amarelos, a presença de luteolina e principalmente, do seu derivado glucosilado, luteolina-7-O-Gl, nas concentrações relativas identificadas, permite colocar a hipótese do uso de lírio-dos-tintureiros, *Reseda luteola* ou de outra espécie local de que não há referência, sabendo que os amarelos baseados na luteolina são considerados os mais estáveis dos corantes naturais amarelos [4].

No tapete 'Kashan', apenas o índigo se mantém coincidente com os resultados obtidos para os tapetes indo-persas. No entanto, como mencionado na introdução, tal não significa que tenha sido utilizada a mesma espécie no tingimento, uma vez que para os azuis não são conhecidos marcadores para as diferentes fontes tintureiras. No que diz respeito aos vermelhos e amarelos, as fontes tintureiras utilizadas no 'Kashan' são diferentes de todos os outros tapetes. Para o vermelho mantém-se a origem animal, mas o parasita deverá pertencer às espécies *Porphyrophora hamelii* ou *Dactylopius coccus*, ou seja, uma cochinhilha da Arménia ou americana e não laca. Os amarelos já não são da família da luteolina, mas pertencem à família da quercetina, dos flavonóis. Este tipo de cromóforos são considerados mais susceptíveis de degradação e como tal pode prever-se que a luteolina e seus

derivados tenham sido, sempre que possível, utilizados em obras de melhor qualidade como no caso dos tapetes aqui estudados.

Os dados obtidos para o conjunto de tapetes indo-persas analisados são muito homogéneos e coerentes, verificando-se que os corantes utilizados para tingir são dos mais estáveis e de boa qualidade. Neste estudo foram caracterizadas 200 amostras, e os corantes utilizados são o que mais perto podemos encontrar da definição de corante ideal, aquele que permite obter uma óptima cor, resistente à lavagem e ao passar do tempo [4]. A inesperada homogeneidade nos resultados poderá ser explicada pelo facto dos tapetes estudados terem sido seleccionados para esta exposição devido ao seu bom estado de conservação, representando apenas 10% do total de tapetes indo-persas existentes em Portugal. Tanto quanto é do nosso conhecimento, este é o primeiro estudo publicado sobre a cor de tapetes persas em museus portugueses, baseado em métodos de extracção suaves que permitem manter intacta toda a informação relativa aos corantes naturais utilizados no passado.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Cardon, D., *Le Monde des Teintures Naturelles*, Éditions Belin, Paris (2003); b) pp. 484-493.
- [2] Melo, J. S., Melo, M. J., Claro, A., “As moléculas da cor na arte e na natureza”, *Química-Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* **101** (2006) 44-55.
- [3] Donkin, R. A., “Spanish red. An ethnogeographical study of cochineal and the Opuntia Cactus”, *Transactions of the American Philosophical Society, New Ser.*, **67**(5) (1977) 1-84. Donkin, R. A., “The insect dyes of western and west-central Asia”, *Anthropos* **72** (1977) 847-880.
- [4] Ferreira, E., Hulme, A., McNab, H., Quye, A., “The natural constituents of historical textile dyes”, *Chemical Society Reviews* **33** (2004) 329-336.
- [5] Schweppe, H., Roosen-Runge, H., *Artists' Pigments – A Handbook of their History and Characteristics*, Volume 1, Cambridge University Press, Cambridge (1986) 255-283.
- [6] Chenciner, R., *Madder Red. A history of luxury and trade*, Curzon Press (2000).
- [7] Constable, O. R., *Trade and traders in Muslim Spain*, Cambridge University Press, Cambridge (2003).
- [8] Harbone, J. B., *The Flavonoids – Advances in Research since 1986*, Chapman & Hall, London (1994).
- [9] Böhmer, H., *Koekboya, Natural Dyes and Textiles: a Colour Journey from Turkey to India and Beyond*, Remhob-Verlag, Ganderkesee (2002).
- [10] Peggie, D. A., *The Development and Application of Analytical Methods for the Identification of Dyes on Historical Textiles*, PhD dissertation, The University of Edinburgh (2006).
- [11] Cabral, J. P., “História breve dos pigmentos: 4 – das artes da Idade Média (1.^a parte)”, *Química-Boletim da Sociedade Portuguesa de Química* **103** (2006) 33-44.
- [12] Cannon, J., Cannon, M., *Dye Plants and Dyeing*, Timber Press, Portland (1994).
- [13] Walker, D., *Flowers Underfoot – Indian Carpets of the Mughal Era*, The Metropolitan Museum of Art, New York (1997).

- [14] Hallett, J., "Digno de uma rainha. Um importante tapete persa com árvores e animais em Lisboa", *Oriente* **15** (2006) 3-25.
- [15] Zhang, X., Laursen, R. A., "Development of mild extraction methods for the analysis of natural dyes in textiles of historical interest using LC-diode array detector-MS", *Analytical Chemistry*, **77**(7) (2005) 2022-2025.
- [16] Guinot, P., Andary. C., "Molecules involved in the dyeing process with flavonoids", in *Dyes in History and Archaeology* 25, Suceava, Romania, 21-22 September 2006.
- [17] Armindo, E., Sousa, M., Melo, M. J., Hallett, J. – "A Persian Carpet's Paradise Garden discovering historical and technical aspects through carpet conservation and restoration", Submetido ao ICCOM-CC Triennial Meeting 2008.
- [18] Wouters, J., Verhecken, A., "The coccid insect dyes: HPLC and computerized diode-array analysis of dyed yarns", *Studies in Conservation* **34** (1989) 189-200. Wouters, J., Verhecken, A., "The scale insect dyes (*Homoptera*: Coccoidea). Species recognition by HPLC and diode-array analysis of the dyestuffs", *Annales de la Société Entomologique de France* **25**(4) (1989) 393-410.
- [19] Zhang, X., *Analysis of Natural Yellow Dyes Using HPLC with Diode Array and Mass Spectrometric Detection*, PhD dissertation, Boston University, a ser publicado 2008.
- [20] Pietta, P., Gardana, C., Mauri, P., Zecca, L., "High-performance liquid chromatographic analysis of flavonol glycosides of *Solidago virgaurea*", *Journal of Chromatography* **558** (1991) 296-301.
- [21] Kongkachuichay, P., Shitangkoon, A., Chinwongamorn, N., "Studies on dyeing of silk with lac dye: effects of mordants and dyeing conditions", *ScienceAsia* **28** (2002) 161-166.
- [22] Sousa, M. Departamento de Conservação e Restauro da Universidade Nova de Lisboa, *Dados experimentais no laboratório de têxteis*, comunicação pessoal (Julho 2007).

ANEXOS

I - CARACTERIZAÇÃO DOS TAPETES

Apresenta-se nesta secção uma descrição dos tapetes em estudo. Esta descrição faz parte do 'Inventário de Tapetes Orientais em Coleções Nacionais' elaborado por Jessica Hallett, com várias colaborações entre elas a minha, e será também publicado no catálogo da exposição "Tapetes Orientais em Portugal". Os créditos fotográficos são da Divisão de Documentação e Fotografia do Instituto Português de Museus, da autoria de José Pessoa.

i. Tapete 10 – MNAA

Tapete com desenhos de enrolamentos de gavinhas

Irão, século XVII

195,5 x 135 cm

Informação técnica (Steven Cohen com Jessica Hallett)

Teia: algodão branco, Z4S, 100-120 por dm

Trama: algodão bege-claro, x3, 2Z, 55 por dm

Nós: lâ, 2Z, assimétricos, abertos à esquerda, c. 3,025 por dm²

Cores: (12) vermelho, laranja-escuro, laranja-claro, amarelo, verde, verde-claro, azul-escuro, azul, azul-claro, rosa, castanho (corroído), branco-sujo

Corantes: goma-laca, alizarina, lírio-dos-tintureiros (?), índigo

Campo: redes de enrolamentos de gavinhas (com o centro vazio), com grandes palmetas, bandas de nuvens, folhas de plátanos, flores-de-lótus, rosetas, nuvens chinesas (*tchi*)

Cercadura: meandro duplo de gavinhas, com largas palmetas (viradas para o exterior) e folhas de plátanos (viradas para o interior), com flores-de-lótus (viradas para o exterior) nos interstícios

Proveniência: Convento de Santa Clara, Évora, 1903

Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga

10Tp



ii. Tapete 15 – MNAA

Tapete com desenhos de enrolamentos de gavinhas

Irão, século XVII

796 x 375 cm



Informação técnica (Steven Cohen com Jessica Hallett)

Teia: algodão branco-sujo, Z4S, 110 por dm

Trama: algodão branco-sujo, x3, 2Z, 55-60 por dm

Nós: lã, 2Z (4Z), assimétricos, abertos à esquerda, c. 3.190 por dm²

Cores: (12) vermelho-escuro, vermelho-claro, laranja-escuro, laranja, amarelo, verde, verde-claro, azul-escuro, azul, azul-claro, castanho (degradado), branco

Corantes: goma-laca, alizarina, lírio-dos-tintureiros (?), índigo (pp. x-y)

Campo: rede de enrolamentos de gavinhas (dois fragmentos unidos), com grandes palmetas, bandas de nuvens, folhas de plátano, flores-de-lótus, nuvens chinesas (*tchi*)

Cercadura: duplo meandro de gavinhas, com grandes palmetas (viradas para fora) e folhas de plátano (viradas para dentro) e flores-de-lótus (viradas para fora) nos interstícios, com flores e folhas dispersas.

Cercaduras secundárias: internas (3), ziguezague de Y-horizontal, meandro de gavinhas com flores-de-lótus, espirais adjacentes; externa, duplo meandro de gavinhas, com folhas de plátano (viradas para fora) e flores-de-lótus (viradas para dentro) alternando com nuvens chinesas (*tchi*).

Proveniência: Convento de Estrela, Lisboa, 1888

Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga

15Tp

iii. Tapete 16 – MNAA

T11. Tapete com desenhos de enrolamentos de gavinhas

Irão, século XVII

402 x 178.5 cm



Informação técnica (Steven Cohen com Jessica Hallett)

Teia: algodão branco, Z4S, 110 por dm

Trama: algodão branco-sujo, 2Z, x3, 50-60 por dm

Nós: lâ, 4Z, 5Z, 6Z (2Z), assimétricos, abertos à esquerda, c. 3.025 por dm²

Cores: (10) vermelho, laranja-claro, azul-esverdeado, azul-esverdeado claro, azul-escuro, azul, rosa, castanho-escuro (degradado), castanho, castanho-claro, bege, branco

Corantes: goma-laca, alizarina, lírio-dos-tintureiros (?), índigo

Campo: rede de enrolamentos de gavinhas (com o centro vazio), grandes palmetas, folhas de plátano, flores-de-lótus, folhas lanceoladas, palmetas-lótus, palmetas-romãs, rosetas com espinhos, arabescos quadrifolheados

Cercadura: meandro simples de gavinha, com palmetas-lótus (viradas para fora) e palmetas-romãs (viradas para dentro), ambas ligadas por pares de folhas lanceoladas, e alternando com pares de arabescos com vazios

Cercaduras secundárias: interna e externa, meandro de gavinhas com rosetas.

Proveniência. Convento da Estrela, Lisboa, 1888

Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga

16Tp

iv. Tapete 28 – MNAA

Tapete com desenhos de enrolamentos de gavinhas

Irão, século XVII

191 x 117 cm

Informação técnica (Steven Cohen com Jessica Hallett)

Teia: algodão branco, Z4S, 100-110 por dm

Trama: algodão castanho-claro, x3, 2Z, 50-60 por dm

Nós: lâ, 2Z (3Z, 4Z), assimétricos, abertos à esquerda, c. 2.915 por dm²

Cores: (9) vermelho, amarelo-escuro, verde-escuro, verde, azul, rosa, castanho, branco amarelado

Corantes: goma-laca, índigo (pp. x-y)



Campo: rede de enrolamentos de gavinhas (centro preenchido por bandas de nuvens e rosetas), com grandes palmetas, bandas de nuvens, folhas de plátanos, flores-de-lótus

Cercadura: meandro de gavinhas com flores-de-lótus nas diagonais e botões-de-lótus dispersos

Cercaduras secundárias: interna, zigzague de Y-horizontal; externa, pérolas em cores alternadas.

Proveniência. Convento de Santa Maria, Semide, 1896

Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga

28Tp

v. Tapete 47 – MNAA

Tapete com desenhos de árvores e animais

Irão, segunda metade do século XVI

424.5 x 292.5 cm

Informação técnica (Steven Cohen com Jessica Hallett)

Teia: seda branca, 3S, 150-160 por dm

Trama: algodão branco-sujo, 2Z, x3, 80-90 por dm

Nós: lâ, 2Z, assimétricos, abertos à esquerda, c. 6.400 por dm²

Cores: (17) vermelho, laranja-rosado, laranja-escuro, laranja-claro, amarelo-escuro, amarelo, verde-escuro, verde, verde-claro, verde muito claro, azul-escuro, azul, azul-claro, rosa, castanho-claro, bege

Corantes: goma-laca, alizarina, lírio-dos-tintureiros (?), índigo



Proveniência: Convento da Madre de Deus, Lisboa, 1911

Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga

47 Tp

vi. Tapete 82 – MNAA

Tapete com desenhos de enrolamentos de gavinhas

Irão, século XVII

276 x 143 cm

Informação técnica (Jessica Hallett com Teresa Pacheco Pereira)

Teia: algodão branco?, Z4S, 86-94 por dm

Trama: Algodão branco?, x3, 2Z, 41-42 por dm

Nós: lâ, 2Z, assimétricos, abertos à esquerda, c. 1.870 por dm²

Cores: (11) vermelho, laranja, verde-escuro, verde-claro, azul-escuro, azul, azul-claro, rosa, castanho (degradado), castanho, bege

Corantes: goma-laca, alizarina, lírio-dos-tintureiros (?), índigo

Campo: rede angular de enrolamentos de gavinhas (com o centro com rosetas), com grandes palmetas, bandas de nuvens, folhas de plátano, flores-de-lótus, folhas lanceoladas, palmetas-lótus, quadrifólios-romãs

Cercadura: meandro simples de ramificações de gavinhas, com palmetas-lótus (viradas para fora e para dentro) e pares de folhas lanceoladas circundando uma pequena roseta

Cercaduras secundárias: interna e externa, meandro de gavinhas com rosetas.

Proveniência: Colecção Burnay, 1936

Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga

82Tp



vii. Tapete 84 – MNAA

Fragmento grande de tapete com desenhos de enrolamentos de gavinhas e brasão não identificado

Irão, século XVII

416.5 x 234 cm



Informação técnica (Steven Cohen com Jessica Hallett)

Teia: algodão branco, Z4S, 100-120 por dm

Trama: algodão branco, x3, 2Z, 60 por dm

Nós: lã, 2Z (3Z), assimétricos, abertos à esquerda, c. 3,300 por dm²

Cores: (11) vermelho-escuro, laranja, verde-escuro, verde, verde-claro, azul-escuro, azul, azul-claro, rosa, castanho-escuro (degradado), castanho, castanho-claro, branco-sujo

Corantes: goma-laca, alizarina, lírio-dos-tintureiros (?), índigo

Campo: rede de enrolamento de gavinhas (com o centro vazio), com grandes palmetas, bandas de nuvens, folhas de plátano, flores-de-lótus, nuvens chinesas (*tchi*), e com grandes brasões

Cercadura: meandro duplo de gavinhas, com grandes palmetas (viradas para fora) e folhas de plátano (viradas para dentro), com flores-de-lótus nos interstícios, com pequenas flores-de-lótus e folhas dispersas

Cercaduras secundárias: interna e externa, meandro de gavinhas com rosetas.

Proveniência: Colecção Burnay, 1936

Lisboa, Museu Nacional de Arte Antiga

84Tp

viii. Tapete 744 – MNMC

Tapete com medalhão central (Pequeno 'Kashan' de Seda)

Irão, século XVI

277.5 x 175.5 cm

Informação técnica (Steven Cohen com Jessica Hallett)

Trama: seda amarela/marfim-claro, Z2S, 190-220 por dm

Teia: seda branca, 1-2U, x3, 90-100 por dm

Nós: seda, 1U, assimétricos, abertos para a esquerda, c. 9.500 por dm

Cores: (10) vermelho-escuro, amarelo, verde, azul, azul-claro, castanho, castanho muito claro, bege, preto, branco

Corantes: cochinhilha, vara-dourada (?), índigo



Proveniência: Desconhecida

Coimbra, Museu Nacional de Machado de Castro

T744

ix. Tapete 746 - MNMC

Tapete com medalhão central e desenhos de enrolamentos de gavinhas

Irão, fim do século XVI ou início do século XVII

215.5 x 152 cm

Informação técnica (Steven Cohen com Jessica Hallett)

Trama: seda marfim, Z2S, 100-140 por dm

Teia: algodão cinzento, 2Z, x3,70 por dm

Teia suplementar: alma de seda envolvida com folha de prata dourada

Nós: lâ, 2Z, assimétricos, abertos para a esquerda, c. 4.080 por dm²

Cores: (12) vermelho, laranja, amarelo, verde, verde-claro, azul-escuro, azul, azul-claro, rosa, castanho, branco, dourado (prata dourada)

Corantes: goma-laca, alizarina, lírio-dos-tintureiros (?), índigo

Campo: rede de enrolamentos de gavinhas (centros quadrifoliados), medalhão octafoliado central, grandes palmetas, bandas de nuvens, flores-de-lótus, folhas

Cercadura: dois tipos de cartelas alternando com medalhões octafoliados, em três linhas

Cercaduras secundárias: interna, meandro de gavinhas com rosetas; externa, meandro de gavinhas com rosetas.



Proveniência: Convento de Santa Clara, Coimbra

Coimbra, Museu Nacional de Machado de Castro

T746

II - MÉTODOS DE EXTRACÇÃO

Nesta secção inclui-se a parte experimental e os resultados do artigo científico a ser publicado em colaboração com Pauline Guinot e Claude Andary relativo à eficácia dos métodos de extracção suaves. Para tal, foram testados os métodos do ácido fórmico, desenvolvido por Xian Zhang e Richard Laursen, e o método do ácido oxálico, desenvolvido por Pauline Guinot e Claude Andary em relação a corantes amarelos e comunicado na conferência *Dyes in History and Archaeology* **25**, e testado por nós em amostras de lã tingidas com goma-laca obtidas a partir dos tapetes persas do MNAA do século XVII e amostras de seda tingidas com cochililha do fragmento de tapeçaria do século XVIII também do MNAA.

Foi testado, por comparação ao método do ácido oxálico, o método do ácido fórmico segundo Zhang e Laursen [1], e não um método que utilize EDTA, pois os mesmos autores concluíram que se obtiveram melhores resultados da extracção de antraquinonas com o ácido fórmico e que o EDTA foi mais eficaz na extracção de flavonóides.

PARTE EXPERIMENTAL

Produtos

Os solventes e reagentes utilizados na preparação das amostras foram:

Acetona – Aga (Prior Velho, Portugal); Ácido fórmico – Riedel-de-Haën (Seelze, Germany); Ácido oxálico – BDH Limited (Poole, England); Ácido perclórico – Riedel-de-Haën (Seelze, Germany); Metanol MeOH G Chromasolv da Riedel-de-Haën (Seelze, Germany); Água desionizada ($R = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) da Millipore Simplicity system foi usada na preparação das amostras e para fins. Todos os solventes usados no HPLC foram filtrados antes de usados por filtração a vácuo com filtros de $0,45 \mu\text{m}$.

Amostras vermelhas de têxteis históricos

As amostras de goma-laca foram obtidas de tapetes indo-persas do século XVII e as amostras de cochililha de um fragmento de tapeçaria do século XVIII, ambos do Museu Nacional de Arte Antiga, em Lisboa. Cada amostra pesava cerca de 0,2 mg e foram extraídas segundo o procedimento descrito em baixo. Todas as extracções foram feitas em triplicado.

Método do ácido fórmico. Amostras individuais de 0,2 mg foram colocadas em tubos eppendorf e adicionados $400 \mu\text{L}$ de ácido fórmico/metanol, 5:95 (v/v); os tubos foram tapados e colocados a 40°C durante 30 minutos sob agitação mecânica. Depois de arrefecidas à temperatura ambiente, os tubos

foram destapados e colocados a evaporar num excicador de vácuo com hidróxido de sódio. Os resíduos foram depois dissolvidos em 50 μL de metanol e colocados no banho de ultrasons durante dois minutos. Foram injectados 25 μL [1].

Método do ácido oxálico. Amostras individuais de 0,2 mg foram colocadas em tubos eppendorf e adicionados 400 μL de metanol/acetona/água/ácido oxálico 0,2M em água, 3:3:4:0,1 (v/v/v/v); os tubos foram tapados e colocados a 60°C durante 30 minutos sob agitação mecânica. Depois de arrefecidas à temperatura ambiente, os tubos foram destapados e colocados a evaporar num excicador de vácuo com hidróxido de sódio. Os resíduos foram depois dissolvidos em 50 μL de metanol e colocados no banho de ultrasons durante dois minutos. Foram injectados 25 μL .

Método

Análise de HPLC-DAD. As análises de HPLC-DAD foram realizadas num cromatógrafo *Thermofinnigan, Surveyor* com um detector por vector de díodos *Thermofinnigan, Surveyor PDA 5*, com um injector Rheodyne de *loop* 25 μL . Utilizou-se uma coluna RP-18 (Nucleosil 250X4,6mm, 300A° - 5 μm) e pré-coluna, com um gradiente de metanol e água (pH=1,5), desenvolvido em [2].

Resultados

Tabela 5.Dados de HPLC-DAD da análise às amostras históricas obtidos a 496nm.

| | Ácido fórmico | Ácido oxálico |
|--------------------------|---------------|---------------|
| <i>Goma-laca</i> | | |
| Ácido lacaico A | 8 | 100 |
| Ácido lacaico B | 7 | 57 |
| Ácido lacaico C | 0 | 16 |
| <i>Cochinilha</i> | | |
| dcII | 0 | 4 |
| Ácido carminico | 15 | 100 |
| dcIII | 0 | 40 |
| dcVI | 0 | 0 |
| dcVII | 0 | 2 |
| <i>Ac flavoq + querm</i> | 0 | 1 |

Discussão

Antes da evaporação do solvente de extracção já era notório que da com ácido oxálico se obteriam melhores resultados pois as fibras tinham perdido cor e as soluções encontravam-se coradas, enquanto as amostras de ácido fórmico não tinham perdido cor e a solução permanecia incolor.

Além de se detectarem os compostos minoritários com melhor resolução, a absorção das amostras extraídas com a solução de ácido oxálico foi superior à de ácido fórmico em 1 ordem de grandeza (absorvância máxima de 0,2 AU para a extracção com ácido oxálico e 0,02 AU para ácido fórmico, figura 11. Notou-se também que a cochinha foi melhor extraída que a goma-laca, pois o seu coeficiente de partição deve ser maior, notando-se mesmo que houve amostras de goma-laca extraídas com ácido fórmico que não tiveram sinal, figura 12.

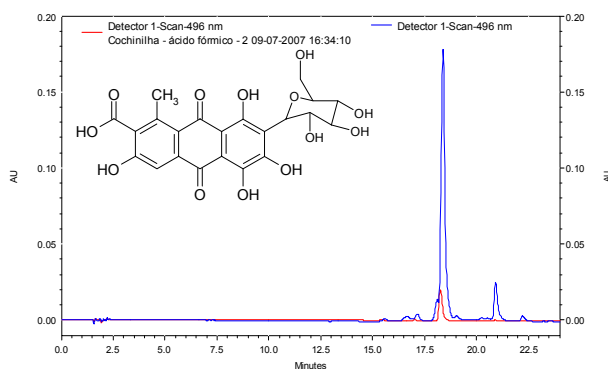


Figura 11. Sobreposição, a 496nm, dos cromatogramas obtidos da extracção de cochinha com ácido fórmico (a vermelho) e ácido oxálico (a azul) e estrutura do composto maioritário, o ácido carmínico.

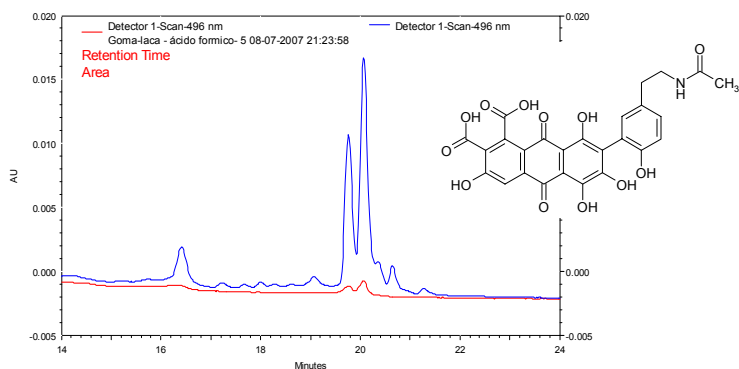


Figura 12. Sobreposição, a 496nm, dos cromatogramas obtidos da extracção de goma-laca com ácido fórmico (a vermelho) e ácido oxálico (a azul) e estrutura do composto maioritário, o ácido lacaico A.

Conclusão

É do conhecimento geral que os métodos de extracção que empregam ácidos fortes como o ácido clorídrico (HCl) e elevadas temperaturas (100°C) – *harsh extraction method* – destroem as fibras têxteis e hidrolisam os compostos glicosídicos às respectivas agliconas, retirando assim informação de grande utilidade quando se pretende concluir qual a fonte tintureira usada no tingimento de certa amostra, principalmente no caso de corantes amarelos, em que a maioria é composta por açúcares.

Assim, o grande objectivo dos métodos de extracção suaves – *mild extraction methods* – é extrair o corante das fibras têxteis, sem decompor os componentes do corante. O ácido oxálico funciona, tal como o EDTA, como um agente quelante do ião de alumínio, substitui o corante na ligação complexa e liberta-o para a solução de extracção.

Conclui-se assim, pelo estudo efectuado, que o método de extracção suave que emprega ácido oxálico é mais eficaz que o método de ácido fórmico na extracção de corantes baseados na molécula de antraquinona, pois permite detectar todos os compostos com melhor resolução.

Bibliografia

- [1] Zhang, X., Laursen, R., “Development of mild extraction methods for the analysis of natural dyes in textiles of historical interest using LC-diode array detector-MS”, *Analytical Chemistry* **77**(7) (2005) 2022-2025. Zhang, X., *Analysis of Natural Yellow Dyes Using HPLC with Diode Array and Mass Spectrometric Detection*, PhD dissertation, Boston University, a ser publicado 2008.
- [2] Castele, K. V., Geiger, H., de Loose, R., van Sumere, C. F., “Separation of some anthocyanidins, anthocyanins, proanthocyanidins and related substances by reversed-phase high-performance liquid chromatography”, *Journal of Chromatography* **259** (1983) 291-300.

III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

1. Análise aos corantes

Para a identificação de corantes por HPLC-DAD, construiu-se uma biblioteca de corantes vermelhos, azuis, amarelos, e castanhos quer com padrões de compostos – Anexo IV, quer com extractos naturais de plantas e insectos – Anexo V. Após optimização dos métodos de extracção, compararam-se os extractos de corantes das amostras dos tapetes com as bibliotecas de corantes do HPLC-DAD, procedendo-se à identificação dos compostos pelo seu tempo de retenção e espectro de UV-Vis.

Amostragem

Recolheram-se em cada tapete, em média, 3 amostras por cada cor e localização, com um peso aproximado de 0,20 mg. As áreas consideradas foram as barras laterais e o campo central, tabela 6.

Tabela 6. Total de amostras analisadas por HPLC-DAD de cada tapete.

| | Vermelho | | Azul | | Amarelo | | Laranja | | Verde | | Rosa | Roxo | Castanho |
|-----------------------------------|----------|-----------|-------|-----------|---------|-----------|---------|-----------|-------|-----------|-------|-------|----------|
| | Campo | Cercadura | Campo | Cercadura | Campo | Cercadura | Campo | Cercadura | Campo | Cercadura | Campo | Campo | Campo |
| Tapetes 'indo-persas' | | | | | | | | | | | | | |
| MNAA Tp10 | 3 | 2 | 5 | 4 | 3 | | | 2 | 2 | 3 | | | |
| MNAA Tp15 | | 2 | | 2 | | | | 3 | | | | | |
| MNAA Tp16 | 1 | 2 | | 2 | | | 2 | 1 | | | | | |
| MNAA Tp28 | 3 | 3 | 3 | 5 | | | | | | | | | |
| MNAA Tp82 | 3 | | 6 | 5 | 4 | 3 | 1 | | 4 | 4 | | | |
| MNAA Tp84 | 3 | 3 | 12 | 2 | 1 | 1 | | | 2 | 2 | | | |
| MNMC T746 | 8 | 5 | 1 | 5 | | 3 | | 3 | | | | | |
| Total | 38 | | 52 | | 15 | | 12 | | 17 | | | | |
| Tapete persa de árvores e animais | | | | | | | | | | | | | |
| MNAA Tp47 | 9 | 1 | 4 | 1 | 3 | 2 | 6 | | 5 | 7 | 2 | 3 | |
| Total | 10 | | 5 | | 5 | | 6 | | 12 | | 2 | 3 | |
| Tapete persa de 'Kashan' | | | | | | | | | | | | | |
| MNMC T744 | | 3 | 1 | 5 | 2 | 7 | | | | 2 | | | 3 |
| Total | 3 | | 6 | | 9 | | | | 2 | | | | 3 |

HPLC-DAD – Identificação dos corantes

Instrumento. As análises de HPLC-DAD foram realizadas num cromatógrafo *Thermofinnigan, Surveyor* com um detector por vector de díodos *Thermofinnigan, Surveyor PDA 5*, com um injector Rheodyne de *loop* 25µL. Utilizou-se uma coluna RP-18 (Nucleosil 250X4,6mm, 300Å - 5µm) e pré-coluna, com um gradiente de metanol e água (pH=1,5), desenvolvido em [1].

Extracção. Foram testados alguns procedimentos de extracção [2-4], de modo a obter um método eficaz na extracção de uma maior quantidade de corante sem a hidrólise dos seus glucósidos. Foi demonstrado que o método comum (baseado em ácidos fortes como o HCl) hidrolisa os açúcares, ao contrário dos outros métodos mais suaves que foram testados. Destes, o mais eficaz foi o método desenvolvido por Andary *et al* [4], no qual a extracção é feita numa solução (400µL) de ácido oxálico 0,2M, metanol, acetona e água (0,1:3:3:4, v/v/v/v), a 60°C, com agitação mecânica durante 30 minutos – Anexo II.

Amostras dos tapetes. A quantidade de fibra necessária para a identificação dos corantes foi cerca de 0.1 a 0.2 mg. Adicionou-se 400µL de uma solução de ácido oxálico 0,2M: metanol: acetona: água (0,1:3:3:4, v/v/v/v), a 60°C, com agitação mecânica, durante 30 minutos. A solução obtida foi concentrada até se obter um volume final de 50µL. Destes, 25µL foram injectados no HPLC-DAD.

LC-MS

Quando necessária confirmação, foram feitas análises de Cromatografia Líquida com detecção por Espectrometria de Massa às amostras ou aos padrões.

Instrumento. Os ensaios de LC-MS foram realizados num sistema de cromatografia de alta resolução da Varian constituído por um amostrador automático ProStar 410 com um injector Rheodyne de loop 20µL, bombas binárias 212-LC, um detector por vector de díodos Prostar 335 operando a 350nm. A separação foi feita com uma coluna Polaris C18-A (150x2,0 mm - 5µm) e pré-coluna, com um gradiente de água acidulada com ácido fórmico a 0,1% (v/v) e metanol [5], e fluxo de 0,20 mL/min. O HPLC estava acoplado a um espectrómetro de massa do tipo *ion trap* quadrupolar, 500-MS da Varian, equipado com uma fonte de *electrospray*. Os espectros de massa foram obtidos no modo negativo a as condições experimentais foram previamente optimizadas para o máximo de transmissão dos iões [M-H]⁻ usando soluções padrão de flavonóides. Os parâmetros optimizados no modo negativo foram os seguintes: voltagem da agulha de ESI -5V, voltagem do capilar de transmissão de iões 110,0 V, pressão do gás nebulizador (N₂) 35,0

psi, pressão do gás de secagem (N_2) 10,0 psi, temperatura do gás de secagem 350 °C. Os espectros foram obtidos no modo de *full scan*, com intervalo de massa entre 100-800.

2. Análise aos mordentes

Para quantificar os íons metálicos das amostras utilizou-se a técnica de plasma de acoplamento induzido com detecção por espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) num Jobin-Yvon Ultima com gerador RF 40.68 MHz e monocromador Czerny-Turner 1.00m. As condições operacionais foram as seguintes: potência de 1000kW; fluxo de argônio de 12.0L/min; nebulizador Meinhard com 3 bar de pressão; 20rpm de velocidade da bomba; 10ml/min débito de fluxo de amostra, com três análises para cada amostra. Previamente à análise das amostras, foram construídas curvas de calibração com padrões dissolvidos em 9% HNO_3 Suprapur®/ água Millipore®. O coeficiente de correlação das curvas de calibração foi $\geq 0,97$ para o intervalo de concentrações estudado (0,50-2,00 ppm). As amostras têxteis (0.25mg) foram digeridas com uma solução de 9% HNO_3/H_2O . Para que a digestão fosse completa, as amostras foram colocadas num banho de ultra-sons durante 60 minutos a cerca de 30°C.

3. Análise de fibras

Para cada tapete foi analisada uma amostra de teia, trama e felpa em corte longitudinal por microscopia óptica (Microscópio óptico Zeiss Axioplan Z com câmara digital Canon Power Shot G3 PC1032). Foi possível concluir que a felpa de todos os tapetes é de lã. A teia de três tapetes – 16 e 47 (MNAA) e 746 (MNMK) – é de seda, sendo de salientar que este material é utilizado na trama em tapetes de boa qualidade e execução técnica [6]. A trama do tapete dos animais é em algodão. O tapete Kashan é, como esperado, feito em seda.

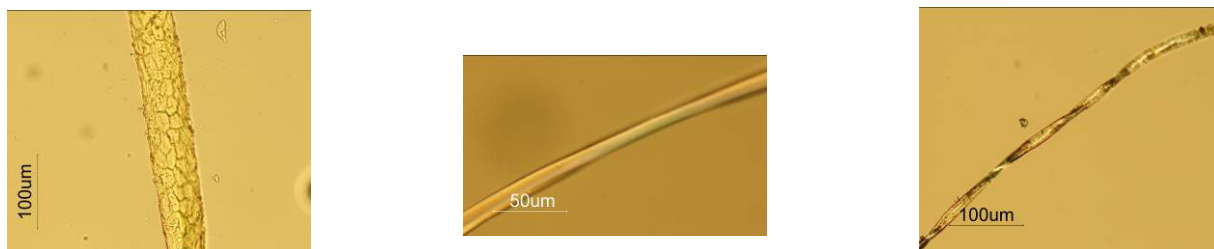


Figura 13. Exemplo de fibras analisadas nos tapetes: lã (à esquerda), seda (ao centro) e algodão (à direita).

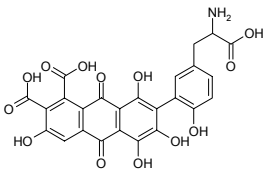
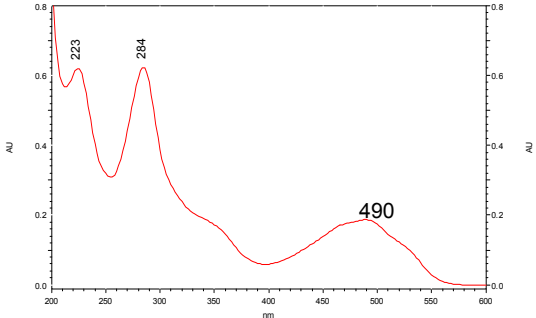
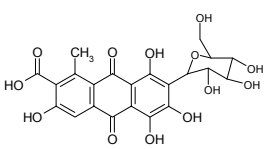
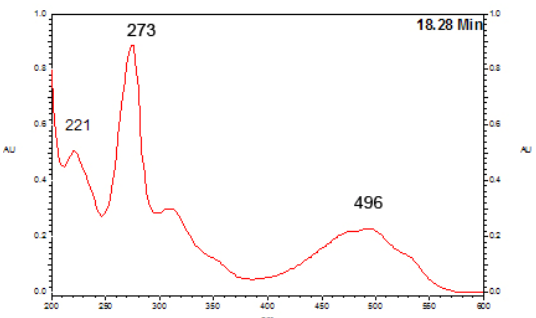
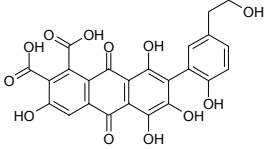
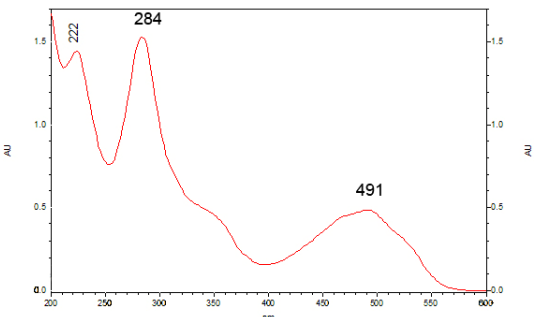
4. Bibliografia

- [1] Castele, K. V., Geiger, H., de Loose, R., van Sumere, C. F., 1983, "Separation of some anthocyanidins, anthocyanins, proanthocyanidins and related substances by reversed-phase high-performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography*, 259, 291-300.
- [2] Zhang, X., Laursen, R. A, 2005, "Development of mild extraction methods for the analysis of natural dyes in textiles of historical interest using LC-diode array detector-MS", *Analytical Chemistry*, 77(7), 2022-2025.
- [3] Tiedmann, E. J., Yang, Y., 1995, "Fiber-safe extraction of red mordant dyes from hair fibers", *Journal of the American Institute for Conservation* 34(3), 195-206.
- [4] Guinot, P., Andary. C., 2006, "Molecules involved in the dyeing process with flavonoids", *Dyes in History and Archaeology* 25.
- [5] Szostek, B., Orska-Gawrys, J., Surowiec, I., Trojanowicz, M., "Investigation of natural dyes occurring in historical Coptic textiles by high-performance liquid chromatography with UV-vis and mass spectrometric detection", *Journal of Chromatography A* **1012** (2003) 179-192.
- [6] Hallett, J., 2006, "Digno de uma rainha. Um importante tapete persa com árvores e animais em Lisboa", *Oriente*, 15, 3-25.

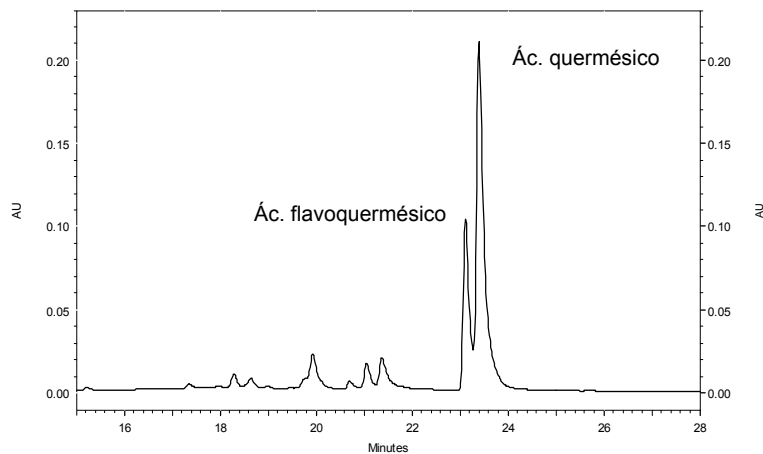
IV - BIBLIOTECA DE CORANTES – HPLC-DAD

Para a construção da biblioteca de corantes foi utilizado um sistema de organização que prima em primeiro lugar pela organização por cores seguido dos tempos de retenção dos corantes no sistema de HPLC-DAD. Assim, cada corante é caracterizado pela sua estrutura, tempo de retenção, máximo de absorvância e espectro de UV-vis.

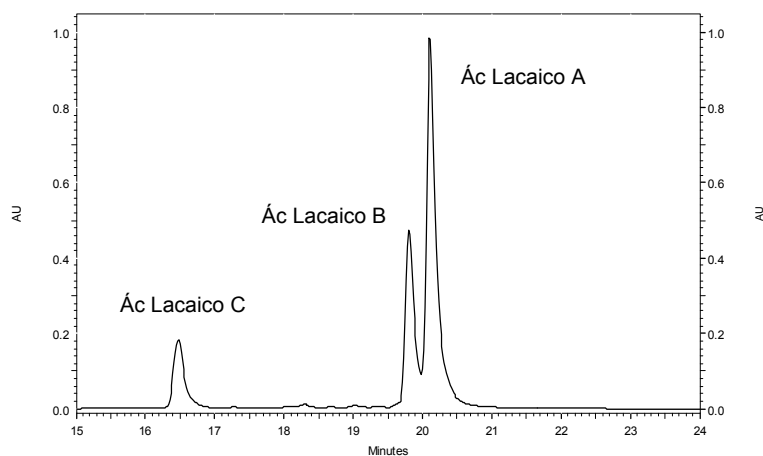
Tabela 7. Biblioteca de corantes vermelhos

| Nome | Estrutura | Espécie tintureira | t _R (min) | λ _{máx} (nm) | Espectro UV-vis |
|-----------------|---|--------------------|----------------------|-----------------------|--|
| Ácido lacaico C |  | Goma-laca | 16,40 | 223 284 490 |  |
| Ácido carmínico |  | Cochinilha | 18,40 | 221 273 496 |  |
| Ácido lacaico B |  | Goma-laca | 19,80 | 222 284 491 |  |

Cromatograma do quermes (*Kermes vermilio*) a 450 nm:



Cromatograma da goma-laca (*Kerria lacca*) a 496 nm:



Cromatograma de uma cochinha americana (*Dactylopius coccus*) a 496 nm:

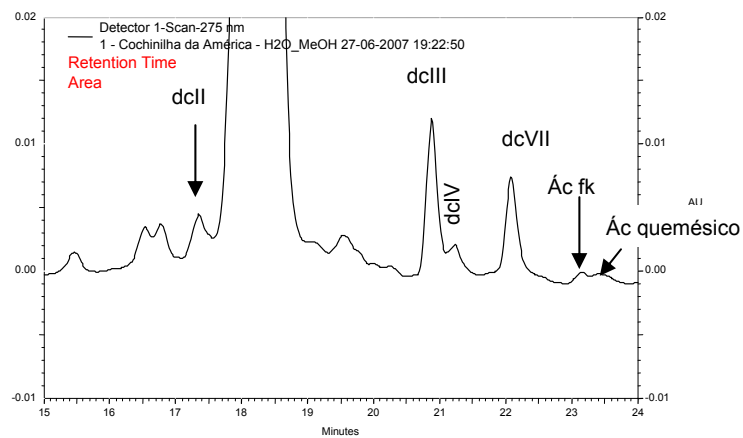
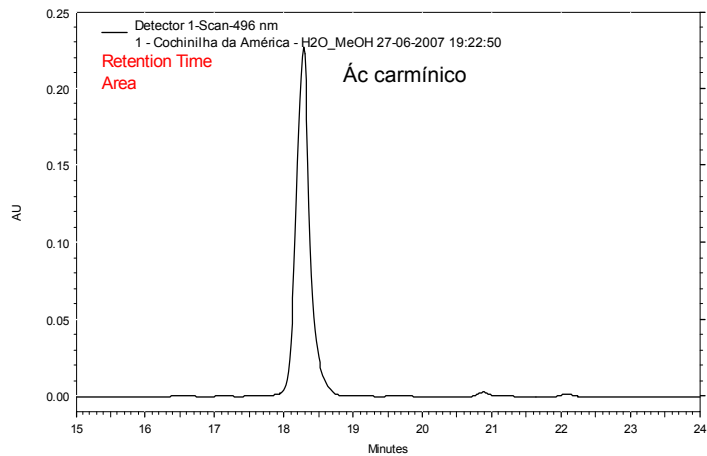


Tabela 8. Biblioteca de corantes azuis

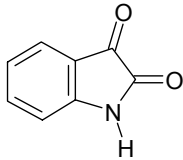
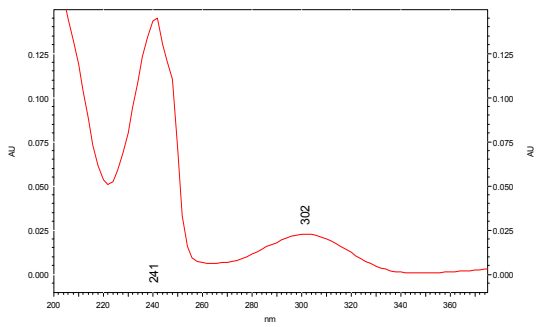
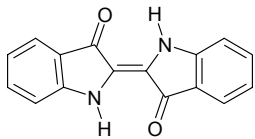
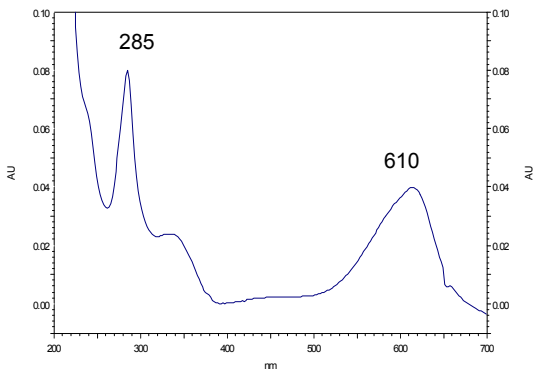
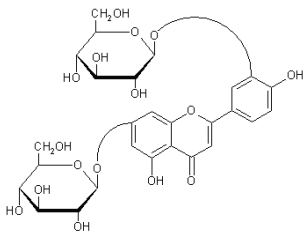
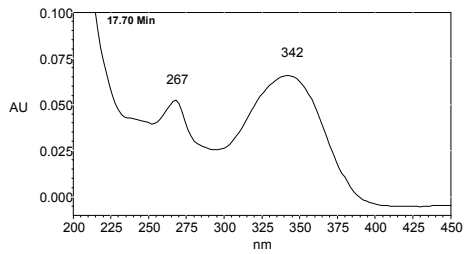
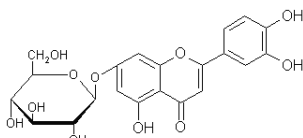
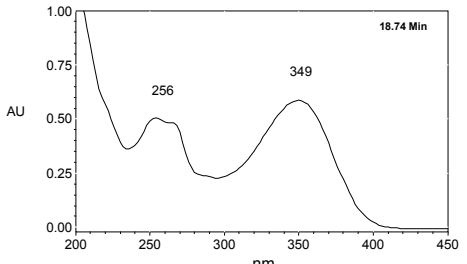
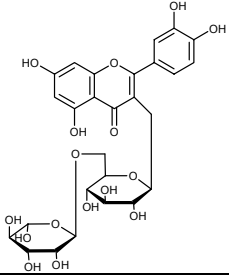
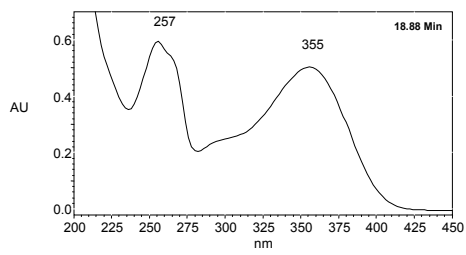
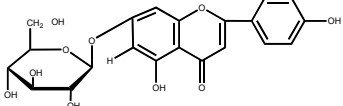
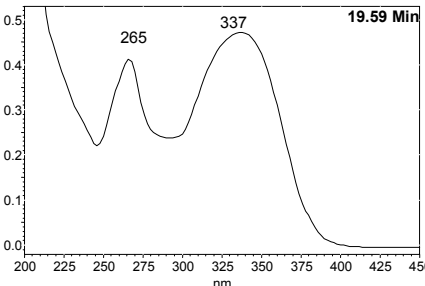
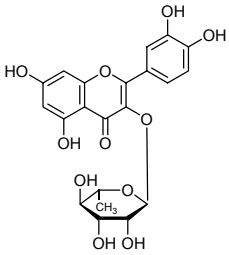
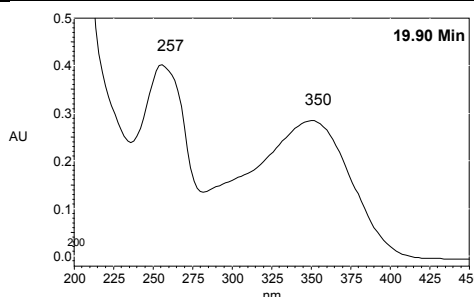
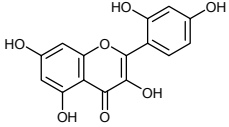
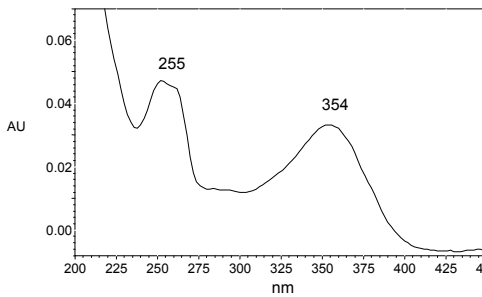
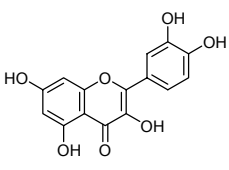
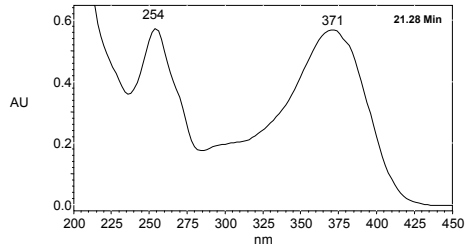
| Nome | Estrutura | t _R (min) | λ _{máx} (nm) | Espectro UV-vis |
|---------|---|----------------------|-----------------------|--|
| Isatina |  | 10,46 | 241 302 |  |
| Indigo |  | 26,00 | 285 610 |  |

Tabela 9. Biblioteca de corantes amarelos

| Nome | Estrutura | t _R (min) | λ _{máx} (nm) | Espectro UV-VIS |
|-------------------------------|---|----------------------|-----------------------|--|
| Luteolina-3',7-di-O-glucósido |  | 17.70 | 267 342 |  |
| Luteolina-7-O-glucósido |  | 18.58 | 256 349 |  |

| | | | |
|---|---|---------------------------------|--|
| <p>Rutina</p> <p>3-Rutinoside, 5, 7,3',4'-pentahydroxyflavone (Quercetin)</p> |  | <p>18.88</p> <p>257 355</p> |  |
| <p>Apigenina-7-O-Glucósido</p> |  | <p>19.59</p> <p>265 337</p> |  |
| <p>Quercitrina</p> <p>3-Rhamnoside, 5,7,3',4'-tetrahydroxyflavone</p> |  | <p>19.90</p> <p>257 350</p> |  |
| <p>Morina</p> <p>3,5,7,2',4'-penta OH</p> |  | <p>20.09</p> <p>255 354</p> |  |
| <p>Quercetina</p> <p>3,5,7,3',4'-pentahydroxyflavone</p> |  | <p>21.28</p> <p>254 371</p> |  |

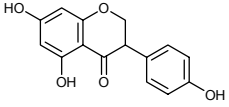
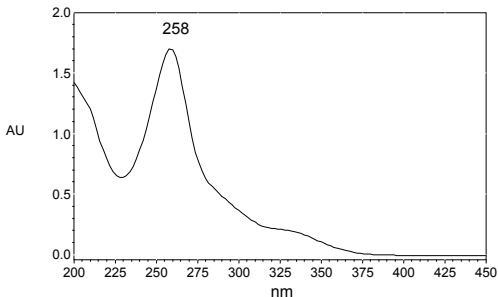
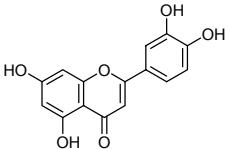
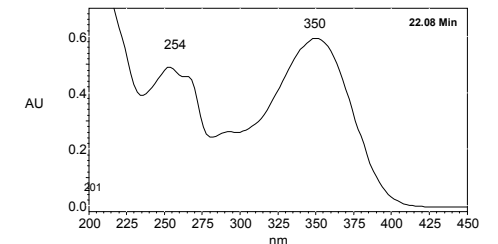
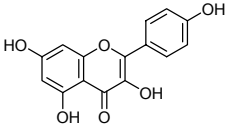
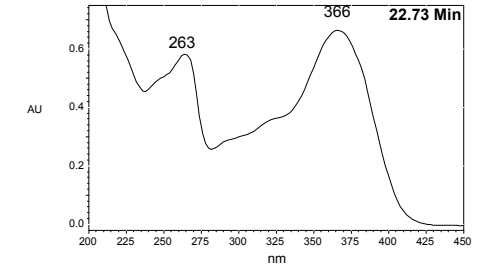
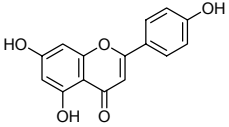
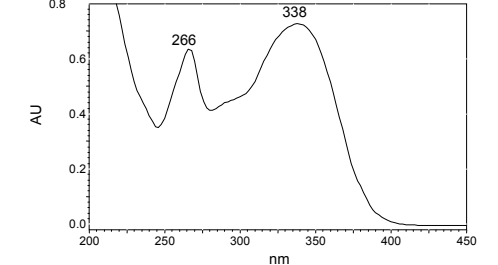
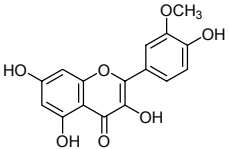
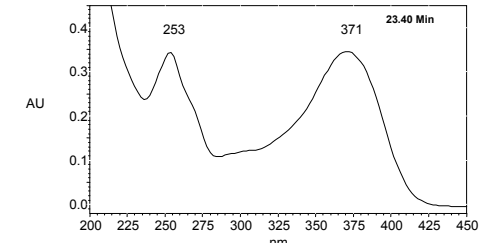
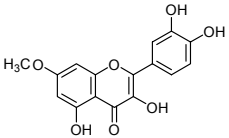
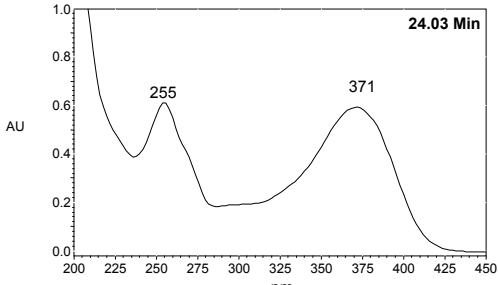
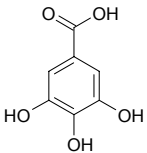
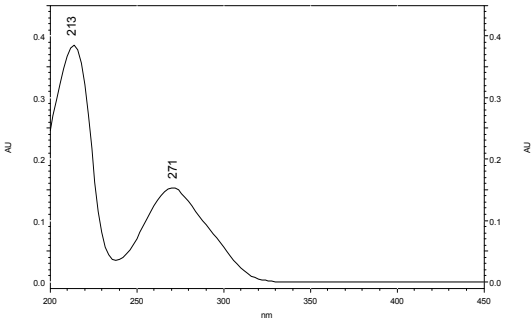
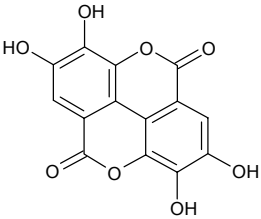
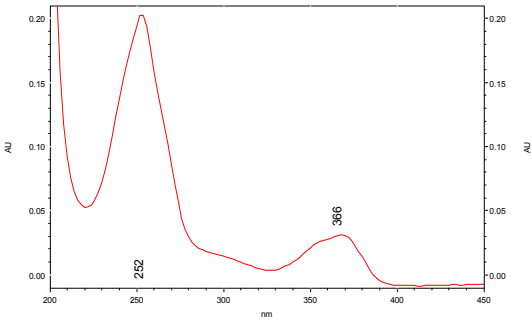
| | | | |
|---|---|----------------------------------|--|
| <p>Genisteína 5,7,4'- trihidroxyisoflavone</p> |  | <p>21.78 258</p> |  |
| <p>Luteolina 5,7,3',4'- Tetrahydroxyflavone</p> |  | <p>22.22 254 350</p> |  |
| <p>Kaempferol 3,5,7,4'- tetrahydroxyflavone</p> |  | <p>22.73 263 366</p> |  |
| <p>Apigenina 5,7,4'- Trihydroxyflavone</p> |  | <p>23.38 266 338</p> |  |
| <p>Isorhamnetina Quercetin 3'-Methyl ether</p> |  | <p>23.40 253 371</p> |  |
| <p>Rhamnetina Quercetin 7-Methyl ether</p> |  | <p>24.03 201 255 371</p> |  |

Tabela 10. Biblioteca de corantes castanhos

| Nome | Estrutura | t _R (min) | λ _{máx} (nm) | Espectro UV-vis |
|---------------|---|----------------------|-----------------------|--|
| Ácido gálico |  | 3,35 | 213 271 |  |
| Ácido elágico |  | 19,35 | 252 366 |  |

V – CARACTERIZAÇÃO DE COCHINILHAS

Foram analisadas 11 amostras de cochinilhas de diversas proveniências com o objectivo de determinar a origem das cochinilhas empregues no tingimento das fibras de seda do tapete 'Kashan'. As amostras estão descritas na tabela 11, sendo que as áreas foram monitorizadas a 275 nm segundo o trabalho de Wouters e Verhecken [1].

Tabela 11. Percentagem das áreas calculadas para os compostos presentes nas amostras de padrões, a 275 nm.

| Amostra | dcII | ác c | dcIII | dcIV | dcVII | ac fk | ac k | Descrição | Peso (mg) | AU máximo |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--|-----------|-----------|
| Cochinilha Peru | 2,67 | 94,23 | 1,33 | 0,16 | 1,29 | 0,25 | 0,07 | Castanhas, estriadas, algumas cobertas com pó branco; Diâmetro máximo 5mm. | 1,12 | 1,3 |
| Cochinilha Kremer | 1,91 | 94,85 | 1,27 | 0,25 | 1,34 | 0,30 | 0,09 | De coloração cinzenta ou vermelho-acastanhadas, são estriadas e com pó branco à superfície; Diâmetro máximo 4mm. | 0,74 | 0,6 |
| Cochinilha Zecchi | 1,51 | 92,51 | 1,89 | 0,82 | 3,11 | 0,15 | 0,02 | Vermelho-acastanhadas, estriadas, com pó branco à superfície; Diâmetro máximo 4mm. | 1,02 | 2,1 |
| 1 Cardon a) Ácido oxálico b) H ₂ O/MeOH | 1,31 | 96,04 | 1,14 | 0,27 | 1,15 | 0,02 | 0,07 | Escuras, estriadas, algumas com pó branco à superfície; Diâmetro máximo cerca de 5mm. | 5,69 | 1,6 |
| | 3,23 | 94,58 | 1,10 | 0,26 | 0,62 | 0,09 | 0,13 | | 3,41 | 0,9 |
| | 3,66 | 94,38 | 0,72 | 0,11 | 0,84 | 0,20 | 0,09 | Acastanhadas e estriadas; Diâmetro máximo 3mm. | 8,09 | 2,0 |
| 4 – C. Andary | 0,62 | 97,50 | 0,66 | 0,00 | 0,62 | 0,04 | 0,55 | Camada branca a cobrir as superfícies; Diâmetro de 2mm até cerca de 5mm. | 11,75 | 1,8 |
| 6 – “Kermes noire” | 1,76 | 95,54 | 1,26 | 0,15 | 1,04 | 0,17 | 0,09 | Com o aspecto estriado das cochinilhas, mas com tonalidade castanho-escuro a preto, com brilho; Diâmetro máximo 4mm. | 6,07 | 1,1 |
| 9 – DHA I | 1,19 | 93,54 | 1,22 | 0,00 | 1,40 | 2,65 | | Vermelhas, estriadas, com camada branca à superfície, quando moídas ficaram em pasta, como se ainda contivessem água no seu interior; diâmetro máximo 7mm. | 1,72 | 0,45 |
| 10 – DHAIL | 0,56 | 96,03 | 0,89 | 0,00 | 1,12 | 1,40 | | Castanha, com penugem à superfície; diâmetro máximo 8mm. | 5,48 | 0,6 |
| Média | 1,69 | 94,96 | 1,15 | 0,19 | 1,32 | 0,16 | 0,14 | | | |
| Desv Pad | <i>0,984</i> | <i>1,500</i> | <i>0,371</i> | <i>0,255</i> | <i>0,714</i> | <i>0,103</i> | <i>0,183</i> | | | |
| 7 – Drogaria | 5,00 | 91,21 | 0,74 | 0,62 | 0,80 | 1,22 | 0,42 | Castanho-avermelhadas, estriadas, com pó branco à superfície; Diâmetro máximo 4mm. | 1,17 | 1,7 |
| 8 – Tiano | 3,02 | 90,30 | 1,79 | 1,66 | 2,53 | 0,30 | 0,40 | Castanho-avermelhadas, estriadas, algumas com pó branco à superfície, as outras com aspecto brilhante; Diâmetro máximo até 6mm. | 2,83 | 2,5 |

De acordo com a literatura [1,2], a origem das cochilinhas é distinguida pela percentagem dos seus compostos constituintes, tabela 12. Estes, porém, podem variar consoante a época de recolha, o estado de maturação, entre outras variantes, também experimentais.

Tabela 12. Percentagem dos compostos constituintes das cochilinhas de diversas origens [1,2].

| Nome | Nome latim | Sinónimos | Local de origem | Composição (%) | |
|-----------------------|------------------------------------|---------------|-------------------------------------|----------------|---------|
| Cochinilha da Arménia | <i>Porphyrophora hameli</i> Brandt | Ararat kermes | Arménia, Azerbeijão, vale do Ararat | Ác carmínico | 95-99 |
| | | | | Ác querm+flavk | 1.0-4.2 |
| | | | | dcII | 0.1-1.2 |
| Cochinilha da Polónia | <i>Porphyrophora polonica</i> L. | | Alemanha, Polónia, Ucrânia | Ác carmínico | 62-88 |
| | | | | Ác querm+flavk | 12-38 |
| | | | | dcII | > 0 |
| Cochinilha da América | <i>Dactylopius coccus</i> Costa | Cochinilha | América do Sul | Ác carmínico | 94-98 |
| | | | | Ác querm+flavk | 0.4-2.2 |
| | | | | dcII | 1.4-3.8 |

Todas as amostras foram extraídas nas mesmas condições das amostras dos tapetes, ou seja, com a solução de ácido oxálico, durante 30 minutos a 60°C com agitação mecânica. Para verificar se esta solução de extracção estava a influenciar os resultados obtidos, fez-se a análise de uma amostra previamente extraída com a solução de ácido oxálico (amostra 1a), com água e metanol (9:1, v/v) durante 10 minutos à temperatura ambiente (amostra 1b) segundo [1] e detectou-se que os compostos minoritários sofrem uma pequena diferença em relação aos valores obtidos em 1a, nomeadamente o valor de dcII que diminui na presença de ácido, embora esta diferença não sendo significativa na determinação da origem/espécie de cochinilha da amostra, pois de qualquer dos meios de extracção, a amostra enquadra-se na espécie americana, figura 14.

Pelos valores das áreas calculadas, a amostra 3, rotulada “Cochinilha da Arménia”, trata-se de cochinilha da América. Poderá ser aqui o caso de que terá sido colhida numa época do ano diferente à do padrão analisado por Wouters e Verhecken [1] e as percentagens dos compostos minoritários estarem alteradas porque o animal ainda não teria atingido o grau de maturação da mesma amostra padrão analisada por Wouters e Verhecken [1].

As amostras 7 e 8 não deverão corresponder a uma amostra de cochinilha da América nem da Arménia, pelo que são apresentadas separadamente. Estas amostras têm valores muito discrepantes

com os valores encontrados na bibliografia, nomeadamente em relação à percentagem relativa de ácido carmínico e do composto ácido flavoquermésico (no caso da amostra 7) e do composto dclV (no caso da amostra 8), apresentando também uma grande diferença na percentagem do composto dclII em relação às outras espécies analisadas. Estas diferenças poderão ser devidas a diferentes épocas de recolha ou a diferentes localizações de recolha.

As amostras 9 e 10 correspondem a amostras de cochinilha selvagens, pelo que a percentagem de corante é, em princípio, mais reduzida do que noutras amostras. Os valores relativos calculados não o confirmam e o valor de absorvância é menor porque foram utilizadas menores quantidades de amostra. Estas amostras apresentaram valores de ácidos flavoquermésico e quermésico superiores às outras amostras analisadas, o que poderá ser indício de que não são domesticadas, mas criadas livremente na natureza.

Wouters e Verhecken agrupam, de acordo com as percentagens calculadas para os compostos minoritários, as amostras analisadas e assim determinam a sua origem, figura 14. A partir das áreas calculadas para as amostras analisadas, procedeu-se à construção de um gráfico semelhante ao dos autores referidos. A determinação da origem das cochinilhas usadas no tingimento do tapete de seda não é clara, uma vez que as mesmas se situam entre a espécie da América e da Arménia.

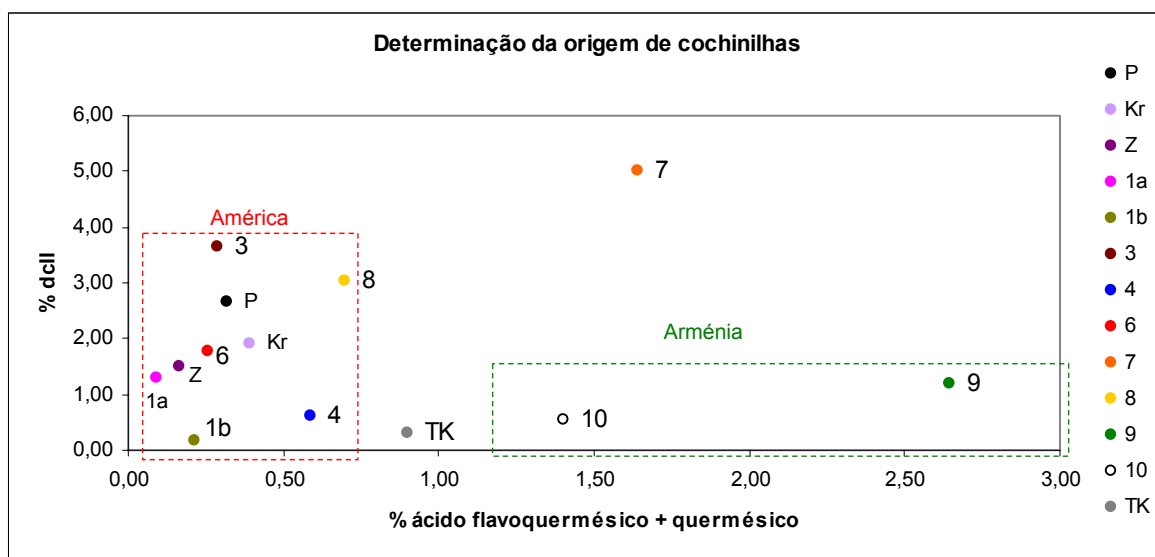


Figura 14. Gráfico de determinação da origem de cochinilhas, segundo [1].

A amostra TK corresponde à média das amostras analisadas do tapete 'Kashan', tabela 13, e verifica-se que não se enquadra nem nas espécies provenientes da América nem da Arménia. Tal deverá

dever-se à época de recolha dos parasitas. Apenas se pode concluir, para esta amostra, que não se trata da espécie polaca (*Porphyrophora polonica*) porque os valores das áreas obtidos para o ácido carmínico e para os ácidos flavoquermésico e quermésico não correspondem ao do respectivo padrão, tabela 12.

Tabela 13. Valor médio e desvio padrão das amostras do tapete 'Kashan'.

| Amostras do tapete | dcII | ác carm | dcIII | dcIV | dcVII | ac fk | ac k |
|--------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|
| Média | 0,29 | 95,75 | 0,98 | 0,86 | 1,23 | 0,90 | |
| Desvio padrão | 0,180 | 0,830 | 0,270 | 0,470 | 0,270 | 0,380 | |

Bibliografia

- [1] Wouters, J., Verhecken, A., "The coccid insect dyes: HPLC and computerized diode-array analysis of dyed yarns", *Studies in Conservation* **34** (1989) 189-200. Wouters, J., Verhecken, A., "The scale insect dyes (*Homoptera*: Coccoidea). Species recognition by HPLC and diode-array analysis of the dyestuffs", *Annales de la Société Entomologique de France*, **25**(4) (1989) 393-410.
- [2] Hofenk de Graaff, J. H., *The Colourful Past*, Abegg-Stiftung and Archetype Publications, Riggisberg and London (2004).